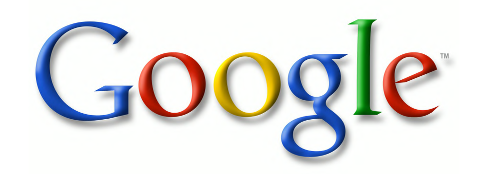
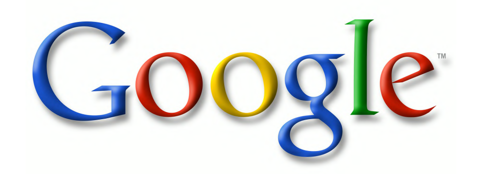
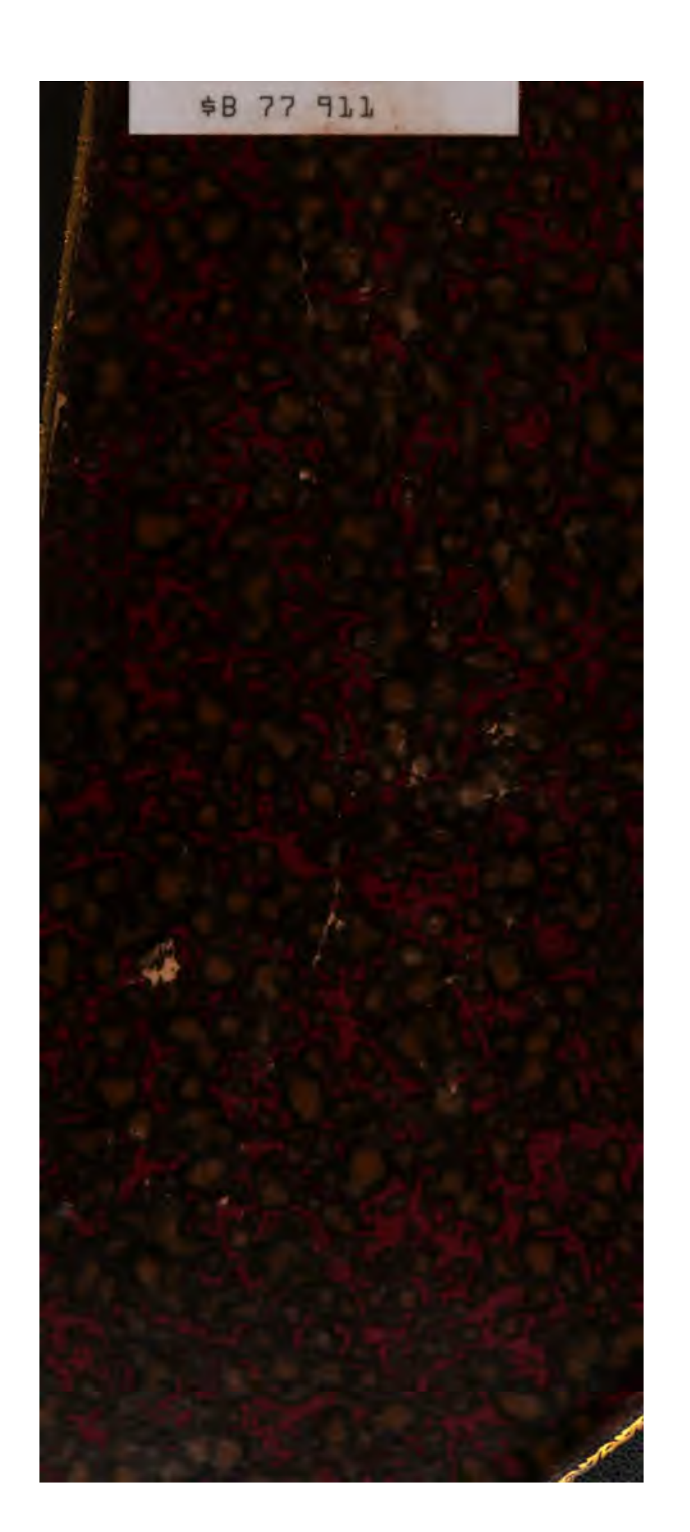







GIFT OF
Arthur W. Jenks
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

Arthur W. Jenks



Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DIE
METALLURGIE.

GEWINNUNG UND VERARBEITUNG

DER

METALLE UND IHRER LEGIRUNGEN, IN PRAKTISCHER UND THEORETISCHER, BESONDERS IN CHEMISCHER BEZIEHUNG.

VON

JOHN PERCY, M. D., F. R. S.,

früher Professor der Metallurgie an der „*Government School of mines*" zu London.

ÜBERTRAGEN UND BEARBEITET

VON

DR. F. KNAPP,

Geh. Hofrath und Professor der technischen Chemie an der technischen Hochschule zu Braunschweig,

DR. HERMANN WEDDING,

Königl. Preuss. Geh. Bergrath und Docenten der Eisen-Hüttenkunde und Probirkunst an der Berg-Academie zu Berlin

UND

DR. C. RAMMELSBERG,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität und Lehrer an der technischen Hochschule, Mitglied der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

VIERTER BAND.

DIE METALLURGIE DES SILBERS UND GOLDES.

ERSTE ABTHEILUNG.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1881.

DIE

METALLURGIE

DES

SILBERS UND GOLDES

VON

JOHN PERCY, M. D., F. R. S.,
früher Professor der Metallurgie an der „*Government School of mines*"
zu London.

ÜBERTRAGEN UND BEARBEITET

VON

Dr. C. RAMMELSBERG,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität und Lehrer an der technischen
Hochschule, Mitglied der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

ERSTE ABTHEILUNG.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1881.



VORWORT.

Die Motive, welche mich bei der Bearbeitung des dritten Bandes von Percy's Metallurgie, das Blei enthaltend, geleitet haben, sind auch bei dem vorliegenden Bande, welcher Silber und Gold behandelt, maassgebend gewesen, und haben einerseits Auslassungen und Kürzungen, andererseits Zusätze als nothwendig erscheinen lassen.

Der Verfasser hat den chemischen Verhältnissen des Silbers 188 Seiten gewidmet. Davon ist Vieles fortgeblieben, weil es in chemischen Werken steht und mit dem Silberhüttenwesen in keiner Verbindung sich befindet. Ein gleiches Verfahren der Kürzung habe ich mir bei der Beschreibung solcher Hüttenprocesse gestattet, welche nicht mehr benutzt werden, und heute nur noch ein historisches und theoretisches Interesse beanspruchen, wie der Saigerprocess und die alten Methoden der Scheidung von Gold und Silber auf trocknem Wege. Was darüber zu sagen ist, findet sich in der deutschen Literatur im Original, weil die Metallurgie gleich dem Bergbau und dem gesammten Hüttenwesen ihren wissenschaftlichen Charakter in Deutschland erhalten hat.

Dagegen fehlt dem Percy'schen Original nach meiner Ansicht manches, was in einer Metallurgie des Silbers und Goldes nicht entbehrt werden kann.

Zunächst hat der Verfasser die physikalischen und chemischen Verhältnisse des Goldes ganz unerwähnt gelassen. Sie mussten also hinzugefügt werden.

Unter den reinen Silberarbeiten steht die Amalgamation der Erze obenan, denn sie liefert etwa $^3/_4$ des gesammten Silbers. Daher ist diesem Process und seinen Modificationen ein verhältnissmässig grosser Raum gewidmet. Aber auch vom rein wissenschaft-

lichen Standpunkte ist dieser Process von grösserem Interesse und eine genaue Kenntniss der chemischen Vorgänge könnte sogar auf die immerhin unvollkommenen Resultate der Praxis von Einfluss sein. Was Karsten, Boussingault, Malaguti und Durocher und Andere durch Versuche zur Aufklärung der Vorgänge bei der Amalgamation geleistet haben, erscheint bei dem heutigen Stande des chemischen Wissens unbefriedigend, insbesondere ist die Theorie des Patioprocesses noch nicht sicher begründet. Dies fühlend, hat Percy neue Versuche über das Verhalten der Chloride des Kupfers zu den Silberverbindungen veranlasst, welche jedoch so wenig sicheren Aufschluss gegeben haben, dass er die Theorie des Processes nicht giebt, sondern auf neue Versuche verweist, welche er später mittheilen werde[1]).

Ich habe mich demgemäss veranlasst gesehen, hierüber eine Reihe von Versuchen anzustellen und deren Resultate dem Text einverleibt[2]). Ebenso habe ich den Washoeprocess und die europäische Amalgamation, diese freilich nur aus theoretischen und historischen Gründen, abgehandelt.

Bei den combinirten Silber- und Bleiarbeiten ist der Abschnitt des Originals von den Freiberger Hüttenprocessen ganz beseitigt, und eine Uebersicht der heute dort üblichen Arbeiten gegeben, welche ich der directen Mittheilung dortiger Fachgenossen verdanke, denen ich hierdurch in hohem Grade verpflichtet bin.

---

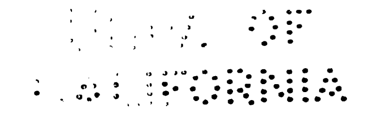
[1]) Auf meinen Wunsch um Mittheilung derselben erwiderte Herr Percy, dass sie noch nicht abgeschlossen seien.

[2]) Sie sind in einer besonderen Abhandlung in der Zeitschrift f. d. Pr. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen Bd. 29 von mir veröffentlicht.

Berlin, im Mai 1881.

C. Rammelsberg.

INHALTSVERZEICHNISS.



Silber.

Ag = 107,93.

Krystallform. Die schönen Krystalle des gediegenen Silbers von Kongsberg und anderen Orten zeigen die Formen des regulären Systems, unter denen der Würfel vorherrscht. Geschmolzenes Silber bildet beim Erstarren öfter Oktaëder. Auch die Bruchfläche ist krystallinisch, bei seiner Geschmeidigkeit zeigen jedoch Zerreissungsflächen ein faseriges oder sehniges, hakiges Gefüge.

Die Farbe ist rein weiss, ohne jede Beimischung, genau so wie die des Kaliums, Natriums, Lithiums und einiger anderen Metalle. Der Glanz ist ein höchst vollkommener Metallglanz, und eine polirte Silberfläche bildet einen ausgezeichneten Spiegel. In Bezug auf Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit wird das Silber nur vom Golde übertroffen. Allein nur im compacten Zustande besitzt es diese Eigenschaften, denn wenn Silberverbindungen auf nassem Wege reducirt werden, erhält man es oft als ein graues oder schwarzes Pulver[1]), freilich unter Umständen auch in Form compacter, weisser, glänzender und spiegelnder Massen (galvanische und Glasversilberung). Die Härte des Silbers verhält sich zu der des Goldes und Kupfers = 5 : 4 : 7 (Calvert und Johnson). Die Zähigkeit und die Elasticität sind von Wertheim[2]), Edlund[3]) und Anderen untersucht worden.

An silbernen Gegenständen, welche lange Zeit in der Erde gelegen haben, hat man beobachtet, dass das Metall seine Zähigkeit und Dehnbarkeit vollständig verloren hat und ausserordentlich brüchig geworden ist. Derartige Beobachtungen sind an antiken silbernen Schmucksachen von Cypern[4]), aus der Nähe von London, besonders aber an dem berühmten Hildesheimer Silberfunde gemacht worden, und es scheint, dass die stets vorhandene kleine Menge Kupfer den Process der Veränderung eingeleitet habe, indem sich Kupferchlorid bildete, welches einen Theil

---

[1]) H. Vogel, Pogg. Ann. 116, 289; 117, 316. [2]) Pogg. Ann., Ergänzbd. 2, 1. [3]) Ebendas. 126, 539. [4]) Church, Chem. News 1871, 23.

Silber in Chlorsilber verwandelte, wobei gleichzeitig auch das nie fehlende Gold sich von dem metallischen Silber schied[1]). Aehnlich sind die Erscheinungen an alten ausgegrabenen Silbermünzen und an solchen, welche lange Zeit im Seewasser gelegen hatten.

Volumgewicht.

G. Rose:

10,514 bis 10,528; aus Chlorsilber reducirt und geschmolzen.
10,537; dasselbe, gepresst.
10,553 bis 10,619; durch Eisenvitriol gefällt.
Temperatur = 14°.

Wertheim:

10,304 bis 10,369. Temperatur = 12 bis 13°.

Matthiessen (Holzmann): erhielt keine übereinstimmenden Zahlen. Er fand 10,424 bis 10,511, im Mittel 10,468. Temperatur = 13°.

Cooke:

10,469. Temperatur = 0°.
10,505; dasselbe, zu Draht gezogen.

Christomanos:

10,575; destillirtes.

Roberts:

9,461; geschmolzenes Silber.

Ausdehnung. Der Ausdehnungscoefficient des gegossenen Silbers zwischen 0° und 100° ist 0,00199; Calvert und Johnson. Ist das Volum bei 0° = 1, so ist es bei 100° = 1,00583; Matthiessen. Der lineare Ausdehnungscoefficient ist bei 40° = 0,0000192, und die Zunahme der Längeneinheit beträgt von 0° bis 100° 0,001936; Fizeau.

Das Wärmeleitungsvermögen des Silbers und Goldes verhält sich nach Despretz = 100 : 102,8, nach Calvert und Johnson = 100 : 98, nach Wiedemann und Franz aber = 100 : 60.

Die specifische Wärme fanden

Dulong und Petit . .	0,0557	von 0° bis 100°,
Regnault	0,05701	desgl.
Bunsen	0,0559.	

Der Schmelzpunkt ist nach

Prinsep und Pouillet	1000°,
Becquerel	960°,
Riemsdyk	1040°.

Flüchtigkeit. In sehr hohen Temperaturen (Knallgasgebläse elektrischer Flammenbogen) ist das Silber flüchtig, und Stas hat es in einem Kalkgefässe zu destilliren vermocht. Nach Riemsdyk verflüch-

[1]) Schertel im Journ. f. prakt. Chem. (2) 3, 317.

tigt es sich im Wasserstoffstrom schon oberhalb des Schmelzpunktes vom Kupfer (1330°).

Beim Rösten silberhaltiger Erze und Hüttenproducte findet erfahrungsmässig ein Silberverlust durch Verflüchtigung statt, worüber Plattner wichtige Versuche angestellt hat [1]).

Optische Eigenschaften. Blattsilber lässt blaues und gelbes Licht hindurch.

Elektricitätsleitung. Sie ist für Silber unter den Metallen die grösste, und wenn sie = 100 gesetzt wird, ist die des Kupfers nach Matthiessen nur 72 bis 77.

Absorption von Sauerstoffgas durch Silber. Nach Graham absorbirt rothglühendes Silber Sauerstoff und hält 0,545 seines Volums beim Erkalten zurück. Im porösen, schwammigen Zustande soll die absorbirte Menge das sechs- bis achtfache Volum betragen.

Weit wichtiger für den Metallurgen ist die Fähigkeit des geschmolzenen Silbers, Sauerstoffgas zu absorbiren, und indem dasselbe im Moment des Erstarrens wieder entweicht, entsteht die längst bekannte Erscheinung des Spratzens. Ihre Erklärung verdanken wir S. Lucas in Sheffield (1815), welcher zugleich bewies, dass das Spratzen durch Aufwerfen von Kohlenpulver verhindert wird. Chevillot bestätigte 1820 diese Angaben mit dem Hinzufügen, dass auch ein gewisser Gehalt an Kupfer hinderlich sei. Gay-Lussac leitete (1830) Sauerstoffgas durch geschmolzenes Silber und fand, dass beim Erstarren eine reichliche Menge des Gases entwich. Als er auf flüssiges Silber wiederholt Salpeter warf und das Ganze unter Wasser tauchte, sah er das 22fache Volum an Sauerstoffgas sich entwickeln. Später (1846) stellte H. Rose eine Reihe von Versuchen über das Spratzen des Silbers an [2]). Unter einer Salpeterdecke erstarrtes Silber spratzt ebenso wie an freier Luft, und nur, wenn man zuletzt starke Hitze gegeben hat, ist die erstarrte Silberfläche eben, wahrscheinlich weil das Silber nach dem Spratzen nochmals flüssig geworden war. Zweifach chromsaures Kali wirkt wie Salpeter. Dagegen findet beim Schmelzen von Silber unter chlorsaurem Kali kein Spratzen statt, weil der Sauerstoff schon vor dem Schmelzen des Silbers entweicht, und ebenso ist es bei der Reduction von Chlorsilber durch kohlensaures Alkali. Unter einer Schicht Kochsalz oder Potasche erfolgt kein Spratzen.

Russell und Matthiessen fanden, dass nur Sauerstoff oder atmosphärische Luft ein Spratzen hervorrufen, nicht aber Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure oder Kohlenoxyd, wenn man diese Gase durch geschmolzenes Silber leitet.

Während Gold die Erscheinung nicht zeigt, tritt sie bei Goldsilberlegirungen noch ein, wenn der Goldgehalt $^1/_3$ beträgt, Levol [3]).

---

[1]) Plattner, Die metallurgischen Röstprocesse. Freiberg 1856, S. 113, 235.
[2]) Pogg. Ann. 68, 283. [3]) Ann. Chim. Phys. (3) 39, 167.

Beim Zusammenschmelzen von Gold (von S. Francisco) mit Kupfer in dem Verhältniss 9 : 1 in der Münze zu Osaka, Japan, beobachtete Tookey, dass die Muffel (Graphit und Thon) mit feinen Körnern der Legirung, von rothem Kupferoxydul äusserlich überzogen, bekleidet war. Diese Erscheinung, durch eine Gasentwickelung hervorgerufen, und bei Gold, Silber und Kupfer als Spratzen oder Spritzen längst bekannt, zeigte sich auch, wenn die geschmolzene Legirung von Silber und Kupfer aus dem Ofen genommen wurde; es entstand ein lebhaftes Aufbrausen, wodurch staubartige Partikel massenhaft in die Luft zerstreut wurden. Hierbei entwickelte sich schweflige Säure, die, aus den brennenden Kokes gebildet, von den flüssigen Metallen zuvor absorbirt worden war.

Bekanntlich zeigt reines Kupfer die Eigenschaft des Spritzens, d. h. während der Abkühlung des flüssigen Metalles wird ein Theil in Gestalt feiner Körner in die Höhe geworfen (Spritzkupfer, Kupferregen). Diese Erscheinung tritt im Garherde gleichwie im Flammofen ein, sie dauert nach Herter beim Raffiniren des Mansfelder Kupfers 1 bis 2 Stunden. Giesst man nachher eine Probe aus, so presst sich ein Theil aus der erstarrenden Oberfläche und man bemerkt den Geruch der schwefligen Säure, während der Guss blasig, grobkrystallinisch und faserig ist. Setzt man aber das Raffiniren fort, so wird die Erscheinung schwächer, die Blasen des Gusses werden mikroskopisch und das Kupfer steigt nicht mehr.

Nach Allem scheint es, dass das Spritzen und Steigen des Kupfers nicht immer denselben Grund habe. Da es bei reinem Kupfer durch Abhalten der Luft beim Schmelzen und Ausgiessen verhindert wird, so liegt hier vielleicht nur eine Absorption von Luft vor. Wenn aber schweflige Säure sich entwickelt, so kann dies nur dadurch geschehen, dass Kupferoxydul und Schwefelkupfer bei einer gewissen Temperatur sich gegenseitig zersetzen. Es mag hier an die mit Kupfer bekleideten Blasenräume vieler Kupfersteine erinnert werden [1].

Silberoxyde.

Obwohl das Silber sich unter gewöhnlichen Umständen an der Luft nicht oxydirt, so nimmt man doch an, dass das bräunliche Pulver, in welches das Metall durch einen starken elektrischen Strom oder aus dem Knallgasgebläse verwandelt wird, Silberoxyd sei.

Plattner [2] behauptet, dass beim Erhitzen eines Gemenges von Quarz und feinzertheiltem Silber im trocknen Sauerstoff ein Sublimat von Silber entstehe, weil sich in einer gewissen höheren Temperatur Silberoxyd bilde und dieses in einer niedrigeren Temperatur reducirt

---

[1] Siehe mein Lehrbuch der chemischen Metallurgie. Zweite Auflage 1865, S. 277. [2] Röstprocesse S. 161.

werde. Allein Percy hat jene Beobachtung nicht bestätigt und vermuthet, Plattner habe kein reines Sauerstoffgas benutzt.

Dass aber Silber durch Erhitzen mit anderen Oxyden sich in Oxyd verwandle, hat schon Berthier nachgewiesen, indem er Kupferoxyd, Mennige und Mangandioxyd wählte, welche hierbei in die niederen Oxyde verwandelt wurden. Aehnlich wirken die Sulfate und Nitrate von Kupfer und Blei, und wenn man Silber mit Arsensäure schmilzt, bildet sich arsensaures Silber, während arsenige Säure entweicht. Ebenso entsteht bei Anwendung von antimoniger Säure antimonsaures Silber. Ueberhaupt aber findet beim Rösten von arsen- oder antimonhaltigen Erzen oder Hüttenproducten, wenn dieselben Silber führen, einerseits die Bildung jener schwer zersetzbaren Silbersalze, und andererseits eine Verflüchtigung von Silber statt, wodurch sich erhebliche Silberverluste ergeben. Plattner bestimmte den Silbergehalt der beim Rösten von silberhaltigem Speiskobalt in den Giftfängen abgesetzten arsenigen Säure, und während in dem behufs der Extraction zu röstenden Kupfersteine des Mansfeldischen das Verhältniss von Silber und Kupfer = 1 : 150 — 200 ist, ist es in dem Flugstaub der Röstöfen = 1 : 128 — 288, so dass derselbe unter Umständen selbst silberreicher sein würde als die Beschickung (Steinbeck).

Silberoxyd, Ag^2O, fällt auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge oder Baryt- (Kalk-) -wasser zu Silberlösungen als bräunliches Pulver, welches getrocknet wasserfrei ist und sich zwischen 250° und 300° vollständig reducirt, was in Wasserstoff schon bei 100° der Fall ist. Aus einer Lösung in Ammoniak scheidet es sich allmälig in glänzenden violetten mikroskopischen Krystallen aus (H. Vogel). Es ist in Wasser (in 3000 Thln.) löslich und diese Lösung (wahrscheinlich $AgHO$ enthaltend) reagirt alkalisch und hat die Eigenschaften einer starken Basis. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Alkalichloriden verwandelt es sich in Chlorsilber, während kaustisches Alkali frei wird; bei einem Ueberschuss von Chlornatrium löst dasselbe das Chlorsilber auf, welches beim Erkalten oder Verdünnen sich theilweise abscheidet (Percy). Beim Zusammenreiben mit oxydirbaren Körpern (rothem Phosphor, Schwefel, Schwefelmetallen) entsteht eine Feuererscheinung.

Von grossem Interesse sind H. Rose's Versuche über das Verhalten des Silberoxyds zu gewissen Metallsalzen [1]). Mit schwefelsaurem Manganoxydul bildet es einen schwarzen Körper, welcher aus Silberoxydul (Ag^4O) und Manganoxyd besteht. Aehnlich ist die Wirkung auf Eisenoxydulsalze, wodurch schwarzes Silberoxyduleisenoxyd entsteht. Aus Kupfersalzen scheidet es Kupferoxyd ab, so dass man eine kupferhaltige Lösung eines Silbersalzes durch Behandlung mit Silberoxyd leicht rein erhalten kann. Aus Lösungen von Nickel, Blei, Kadmium, Zink werden die betreffenden Oxyde nur theilweise gefällt.

---

[1]) Pogg. Ann. 101, 214, 321, 497.

Silberoxydul, Ag^4O, bildet sich beim Erhitzen von Silbersalzen organischer Säuren in Wasserstoff auf 100°. Aus der Lösung des so entstehenden gelben oder braunen Oxydulsalzes wird es durch Alkalien schwarz gefällt. Auch bei Einwirkung von Silber auf neutrale Lösungen von Wasserstoffdioxyd soll es sich als ein hellgraues Hydrat abscheiden [1]). Durch Sauerstoffsäuren zerfällt es in Silber und Silberoxyd.

Silbersuperoxyd, Ag^2O^2 (AgO), scheidet sich bei der Elektrolyse einer Silberlösung an der positiven Platinelektrode schwarz und öfter in feinen Krystallen ab. Auch durch Einwirkung von Ozon auf Silber oder Silberoxyd bildet es sich. In Salpetersäure bildet es eine braune, in Schwefelsäure eine dunkelgrüne nach Ozon riechende Lösung [2]).

Schwefelsilber, Ag^2S.

Die Oberfläche des Silbers wird durch Berührung mit Schwefel, Schwefeldämpfen und Schwefelwasserstoff in braunes Schwefelsilber verwandelt. Silber zerlegt Schwefelwasserstoff in höherer Temperatur vollständig, während umgekehrt Schwefelsilber durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Silber reducirt wird. Die Verbindung entsteht leicht und unter Erglühen beim Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel. Es ist grau krystallinisch, etwas geschmeidig und stimmt mit dem natürlichen Schwefelsilber, dem regulär krystallisirten Silberglanz, überein, dessen Volumgewicht 7,19 bis 7,36 angegeben wird, während das des künstlichen nach Karsten nur 6,85 wäre. Auf nassem Wege entsteht es aus Silberlösungen und Schwefelwasserstoff. Bei Luftausschluss ist es in der Hitze beständig. Von wässerigen Alkalien und Lösungen, von Chloriden wird es nicht angegriffen, von Cyankalium jedoch, wiewohl schwierig, unter Bildung von Cyansilber aufgelöst (Percy). Von Salpetersäure wird es zersetzt. Schwefelsilber ist ein Bestandtheil der färbenden Masse des Niello, d. h. der färbenden dunklen Masse, mit welcher die vertieften Zeichnungen auf Gold- oder Silberflächen ausgefüllt sind (z. B. die Tuladosen). Die Masse besteht aus einem zusammengeschmolzenen Gemisch von Silber, Kupfer und Schwefel [3]). Ebenso ist Schwefelsilber die Substanz des fälschlich so genannten „oxydirten Silbers", mit welchem silberne Gegenstände oberflächlich bekleidet werden, und das durch Behandlung mit einer Lösung von Schwefelkalium hervorgebracht wird.

Um Silberflächen von dünnen Schichten Schwefelsilbers zu befreien, dient etweder übermangansaures Kali, oder nach Percy besser eine kalte Lösung von Cyankalium. In der gewöhnlichen Praxis bedient man sich einer Lösung gewisser Salze, namentlich von Salpeter und Soda.

---

[1]) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 142, 105. [2]) Vergl. Mahla, Ann. Chem. Pharm. 82, 289. [3]) S. Hausmann in Karsten's und Dechen's Archiv 1850.

Nach Versuchen von Percy können 100 Thle. Silber im geschmolzenen Zustande 19,56 Thle. Schwefelsilber auflösen, was dem Verhältniss 12 Ag : Ag^2S entspricht.

Schwefelsilber schmilzt mit Schwefelkalium zusammen und bleibt beim Behandeln mit Wasser fein zertheilt zurück.

Verhalten zum Sauerstoff. Auch das auf nassem Wege dargestellte Schwefelsilber oxydirt sich nicht an feuchter Luft (Percy). Beim Erhitzen an der Luft entsteht, selbst in einer möglichst niedrigen Temperatur, niemals schwefelsaures, sondern metallisches Silber neben schwefliger Säure, und sind die gegentheiligen Angaben Berthier's unrichtig (Percy). Diese Thatsache ist jedoch schon längst durch Plattner bekannt[1]), der aber zugleich gezeigt hat, dass wenn beim Rösten Schwefelsäure in Dampfform vorhanden ist, metallisches Silber gleichwie Schwefelsilber in das Sulfat verwandelt werden[2]). Bei der Extraction silberhaltiger Kupfersteine ist dieser Vorgang von grösster Bedeutung, insofern durch das Rösten der ganze Silbergehalt in Sulfat übergeführt werden muss.

Verhalten zum Wasserstoff. Schwefelsilber wird leicht und vollständig zu Metall reducirt.

Wirkung des Wasserdampfes. G. Bischof fand[3]), dass Schwefelsilber, in Wasserdampf erhitzt, bei Temperaturen, welche weit unter seinem Schmelzpunkt liegen, metallisches Silber bildet, welches in denselben draht-, baum- und moosartigen Gestalten wie das natürliche gediegene Silber aus der Masse hervortritt, woraus er auf eine gleiche Bildung für dieses schliesst. Bischof hat seine Versuche später mit Silberglanz wiederholt[4]), und dabei weder Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure, sondern nur geringe Mengen Schwefelsäure wahrgenommen, so dass Er keine Wasserzersetzung, sondern nur eine Wirkung der den Wasserdampf begleitenden Luft annimmt. Auf dieselbe Ursache muss auch die Bildung von Silber aus geschmolzenem Schwefelsilber während des Erkaltens zurückgeführt werden.

Dagegen giebt Regnault an, dass Schwefelsilber in der Rothglühhitze von Wasserdampf unter Bildung von Schwefelwasserstoff reducirt werde. Percy bestätigt dies mit dem Hinzufügen, dass auch schweflige Säure und freier Schwefel dabei entstehen. Da ein Gemenge von Schwefel- und Wasserdampf, über glühenden Bimsstein geleitet, dieselben gasförmigen Producte bildet, so scheint es, dass bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefelsilber beide Bestandtheile des Wassers sich mit dem Schwefel verbinden.

---

[1]) Röstprocesse S. 148. [2]) A. a. O. S. 109, 110. [3]) Pogg. Ann. 60, 385. [4]) Lehrb. d. phys. u. chem. Geologie, II. Aufl. 1866, Bd. 3, S. 856.

Moesta, welcher die Versuche bei verschiedenen Temperaturen wiederholte, ist geneigt, den Process durch das Schema

$$4\ Ag^2S : 4\ H^2O = 4\ Ag;\ H^2SO^4;\ 3\ H^2S$$

zu erklären.

Wirkung verschiedener Metalle. Eisen. Dasselbe zersetzt Schwefelsilber in der Hitze vollständig, jedoch nur dann, wenn kein Schwefelkupfer zugegen ist. Bei der Behandlung von Schwefelsilber mit Eisen (Zink) und verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird Schwefelwasserstoff frei und Silber reducirt (Percy).

Kupfer, selbst überschüssiges, vermag Schwefelsilber in der Hitze nicht vollständig zu zersetzen. Fein zertheiltes Kupfer und Schwefelsilber mit Wasser übergossen liefern metallisches Silber (Percy). Früher nahm man, auf Grund der Angaben von Malaguti und Durocher, keine gegenseitige Wirkung in diesem Falle an, falls freie Säure nicht zugegen sei.

Blei wirkt ähnlich dem Kupfer, Quecksilber zerlegt Schwefelsilber schon beim Zusammenreiben unter Bildung von Silberamalgam, und diese Zersetzung erfolgt nach Malaguti und Durocher leichter als die des Chlorsilbers. Auch Rothgültigerz wird, wiewohl langsamer, durch Quecksilber zersetzt. Dagegen lässt sich nach den Genannten auf diese Art aus gewissen silberhaltigen Erzen kein oder nur wenig Silber abscheiden; so z. B. aus Zinkblende und Bleiglanz.

Nach meinen Versuchen wirkt Quecksilber auf Schwefelsilber (beim Kochen mit Wasser) langsam ein; in einem Versuche waren 12 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt.

Wenn man jedoch Quecksilber und Eisen anwendet, so geht die Reduction des Silbers rasch von statten; durch halbstündiges Sieden waren 95,2 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt.

Noch viel leichter erfolgt die Reduction bei Anwendung von Eisen oder Zink und verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche an sich Schwefelsilber nicht angreift. In diesem Falle entwickelt sich Schwefelwasserstoff, wie schon Percy gefunden hat. In einem Versuche fand ich 96,2 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt. Chlorsilber war nicht vorhanden. Bei Zusatz von Quecksilber erhält man Silberamalgam.

Versuche mit Rothgültigerz in gleicher Weise ergaben wohl einen Angriff, der indess nicht bedeutend war.

Verhalten gegen Salze der Alkalien. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhielt Percy 88,7 Proc. des Silbers in reducirter Form; der Rest blieb in der aus Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali bestehenden Schlacke. — Soda wirkt ähnlich; in einem Versuche fanden sich 89,4 Proc. des Silbers reducirt[1]). — Chlornatrium

---

[1]) Glühen mit Kalk bewirkt keine Zersetzung (Percy).

bewirkt unter dem Einfluss der Luft die Bildung von Chlorsilber, metallischem Silber und schwefelsaurem Natron. — Cyankalium reducirt etwa $^5/_6$ des Silbers (Percy). — Schwefelsaures Natron übt in der Hitze keine zersetzende Wirkung aus. — Salpetersaures Kali im Ueberschuss bewirkt eine vollständige Abscheidung des Metalls. — Chlorsaures Kali liefert nur $^1/_4$ bis $^1/_3$ des gesammten Silbers, der Rest bleibt als Chlorsilber mit dem Chlorkalium vereinigt, neben welchem auch schwefelsaures Kali sich bildet.

Verhalten zu Metalloxyden. Beim Zusammenschmelzen mit Bleioxyd in dem Verhältniss $Ag^2S : 2\,PbO$ erfolgt eine vollständige Reduction beider Metalle unter Entwickelung von schwefliger Säure. Bei Anwendung von Kupferoxyd in derselben Proportion findet derselbe Vorgang statt (Percy).

Wirkung des Chlors. Nach H. Rose wird Schwefelsilber vom Chlor in der Kälte kaum, nach Karsten sehr merklich zersetzt. Nach Percy wird trocknes Schwefelsilber in trocknem Chlor bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung und Bildung von Chlorschwefel angegriffen und beim Erhitzen vollständig in Chlorsilber verwandelt. Auch auf nassem Wege erfolgt die Zersetzung, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure.

Wirkung der Chlorwasserstoffsäure. Nur die concentrirte Säure (oder Chlorwasserstoffgas) vermag das Schwefelsilber zu zersetzen. Percy bestätigt die Behauptung Sonnenschmidt's, dass die für die amerikanische Amalgamation bestimmten Erze durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Quecksilber zugute gemacht werden können, insofern er fand, dass Schwefelsilber auf diese Art bei 90° ein Amalgam liefert, welches fast den ganzen Silbergehalt von jenem bei der Destillation hinterlässt.

Chlorsilber, AgCl.

Eine der wichtigsten Silberverbindungen, auch für den Metallurgen, da es bei gewissen Extractionsmethoden und bei der Amalgamation eine Hauptrolle spielt.

Beide Elemente verbinden sich direct auf trocknem gleichwie auf nassem Wege. Aus Silberlösungen wird es durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Chlormetalle als weisser käsiger Niederschlag gefällt. Als Silberhornerz findet es sich regulär krystallisirt und ebenso (Combinationen von Oktaëder und Würfel) erhält man es aus einer Lösung in Ammoniak. Sein Volumgewicht ist nach dem Schmelzen und Erstarren 5,458 (Karsten), oder 5,548 (Boullay) oder 5,4 bis 5,5 (Rodwell). Es schmilzt bei etwa 360° zu einer rothgelben Flüssigkeit, ist nur in sehr starker Hitze etwas flüchtig, und erstarrt zu schwach gefärbter durchscheinender wachs- oder hornähnlicher Masse (Hornsilber), welche sich biegen und schneiden lässt.

Wegen seiner fast absoluten Unlöslichkeit sind Silbersalze und Chlorverbindungen gegenseitig sehr empfindliche Reagentien, wiewohl diese Empfindlichkeit durch die Gegenwart mancher anderen Substanzen wesentlich vermindert wird. So z. B. ist es löslich einerseits in Chlorwasserstoffsäure, andererseits in Lösungen von Chlornatrium und anderen Chloriden. Durch Verdünnen wird es aus solchen Lösungen theilweise gefällt. Auf der Löslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalzlösung beruht Augustin's Extractionsmethode. Das Maass der Löslichkeit in jenen Substanzen ist durch Versuche von A. Vogel[1]) bestimmt worden. Aehnliche Versuche hat Hahn angestellt[2]). Wir führen hier nur an, dass ein Liter einer gesättigten Kochsalzlösung an Chlorsilber löst:

0,95 g nach A. Vogel,
1,27 „ „ Hahn,
0,807 „ „ Becquerel.

Ein Liter gesättigte Chlorcalciumlösung enthält bei gewöhnlicher Temperatur:

0,93 g nach A. Vogel,
0,835 „ „ Hahn,
1,895 „ „ Percy,

letzteres nach Verlauf von zwei Monaten.

Chlorsilber ist leicht löslich in wässerigem Ammoniak, in Cyankalium und in unterschwefligsaurem Natron, welches letztere auch zur Extraction im Grossen vorgeschlagen wurde.

Alle diese Angaben über die Löslichkeit des Chlorsilbers beziehen sich auf das gefällte, amorphe. Nach dem Schmelzen ist es weit weniger löslich.

Die von Wetzlar entdeckte Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlornatrium und anderen elektropositiven Chloriden beruht auf der Bildung isomorpher Mischungen (Ag Cl ist isomorph K Cl, Na Cl, Am Cl). Durch Zusammenschmelzen von Chlorsilber und Kochsalz entsteht eine sich am Licht schwärzende Masse, welche in Wasser einen Theil des ersteren zurücklässt. Percy erhielt aus einer heissen gesättigten Lösung Würfel mit einem Gehalt von 1,74 Proc. Chlorsilber.

Nach Stas ist der moleculare Zustand des Chlorsilbers von wesentlichem Einfluss auf seine Löslichkeit, denn nach Demselben tritt es auf: 1) gallertartig, 2) käsig, 3) pulverig, 4) körnig krystallinisch; diese verschiedenen Zustände hängen von der Art seiner Ausfällung ab, und in dem zweiten ist es am löslichsten.

Die Schwärzung des Chlorsilbers am Licht ist bekannt. Nur das direct aus Silber und Chlor dargestellte wird nach Percy selbst im

---

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1874, S. 290.
[2]) Transact. Am. Inst. of Mining Engineers 2, 99.

Sonnenlicht nicht verändert, obwohl Spiller das Gegentheil behauptet. Auch das bei Gegenwart von etwas Quecksilberchlorid gefällte schwärzt sich nicht (Liebig, Field). Wird es mit Luft oder Chlor in Glasröhren eingeschlossen dem Sonnenlicht ausgesetzt, so schwärzt es sich, wird aber im Dunkeln wieder weiss. Durch Versuche von H. Vogel ist erwiesen, dass bei der Einwirkung des Lichtes das Chlorsilber in Subchlorid und Chlor zerfällt, und dass metallisches Silber hierbei nicht entsteht.

Für den Metallurgen ist die Bildung und die Zersetzung des Chlorsilbers gleich wichtig.

Bildung des Chlorsilbers. Sie erfolgt:

1. durch Einwirkung des Chlors auf metallisches Silber auf trocknem oder nassem Wege. Ebenso auf Schwefelsilber. (S. dieses.)

2. Durch Chlorwasserstoffgas, wenn dasselbe in der Glühhitze auf metallisches Silber (oder Schwefelsilber) wirkt.

Beide Bildungsweisen greifen Platz bei gewissen Röstprocessen, indem schwefelhaltige Erze oder Producte mit Kochsalz (in Gegenwart von Luft und Wasserdampf) geröstet werden, wobei Chlor und Chlorwasserstoff ihre Wirkung oft gleichzeitig ausüben.

3. Durch die Wirkung gewisser Chlormetalle auf Silber, unter welchen das Chlornatrium (Kochsalz) besonders in Betracht kommt. Aus den Versuchen von Winkler[1]) und von Plattner weiss man, dass feines Blattsilber nach dem Glühen zwischen Kochsalzschichten ganz verschwunden ist, da das Chlorsilber mit dem Chlornatrium zusammenschmilzt. Später zeigte H. Rose[2]), dass beim Schmelzen von Silber unter einer Kochsalzdecke das Metall an Gewicht verliert, während das Kochsalz in Wasser Chlorsilber absetzt. Da die Lösung nicht alkalisch ist, nimmt H. Rose an, das entstandene Natron verflüchtige sich in dem Maasse, als es sich bildet. Ein Zusatz von kohlensaurem Alkali verhindert natürlich die Bildung des Chlorsilbers, mithin auch einen Verlust an Silber. Immer hängt der Erfolg von der Form des Silbers, der Temperatur und der Dauer des Schmelzens ab, und Percy führt an, dass in einem Versuche von R. Smith 78,76 Proc. des Metalls in Chlorsilber verwandelt wurden.

Auch auf nassem Wege erfolgt die Bildung des Chlorsilbers durch Chlor, Chlorwasserstoff[3]) und Chloride, wenngleich in geringerem Maasse. In einer Kochsalzlösung ist dies, wenigstens bei Luftzutritt, sicher der Fall und der Ueberzug von Chlorsilber auf Silber, welches lange im Seewasser gelegen, ist diesem Process zuzuschreiben. Die Löslichkeit des Silbers in Kochsalzlösung ist neuerlich noch von Deville bestätigt worden, sowie, dass die Flüssigkeit hierbei eine alkalische Reaction annimmt. Percy fand, dass der Zutritt der Luft hierbei noth-

---

[1]) Die europäische Amalgamation der Silbererze 1848, S. 166. [2]) Pogg. Ann. 68, 283. [3]) Die Löslichkeit von Silber in Chlorwasserstoffsäure ist schon von d'Elhuyar nachgewiesen. (S. den Abschnitt über Cementation.)

wendig ist, und dass bei Ausschluss derselben kein Silber gelöst wird.

Nach Versuchen von Dick wird Schwefelsilber von einer Kochsalzlösung nicht angegriffen.

H. Rose hat gezeigt, dass Kupfer, mit Kochsalz geschmolzen, Kupferchlorür liefert, eine Legirung von Kupfer und Silber in gleichem Falle auch nur dieses Product. Dass solche Legirungen in Kochsalzlösungen einen Angriff erleiden, ist durch Versuche von Percy erwiesen und wird durch Bildung von Chlorsilber an Silbermünzen, welche lange Zeit in der Erde lagen, und an silbernen Geräthen, wie an dem bekannten Hildesheimer Silberfunde, bestätigt, die Schertel in dieser Beziehung näher untersucht hat[1]). Auch hier scheint das vorhandene Kupfer zunächst in Chlorid sich verwandelt zu haben, welches im Contact mit dem Silber die Bildung von Kupferchlorür und Chlorsilber hervorrief.

Bildung des Chlorsilbers mittelst höherer metallischer Chloride. Diejenigen Metallchloride, welche sich in niedere Chlorstufen verwandeln können (Kupferchlorid, Eisenchlorid), bilden bei ihrer Einwirkung auf Silber, Schwefelsilber und die Verbindungen desselben mit Schwefelarsen oder Schwefelantimon Chlorsilber. Diese Vorgänge finden bei der Amalgamation statt und sollen hier im Zusammenhang betrachtet werden, wobei wir uns auf das Verhalten des Kupferchlorids beschränken, und ausserdem nur noch das des Kupferchlorürs hinzufügen.

Kupferchlorid und Silber. Eine Lösung von Kupferchlorid verwandelt Silber in Chlorsilber, indem Kupferchlorür entsteht:

$$2\,CuCl^2 : 2\,Ag = 2\,AgCl;\ Cu^2Cl^2.$$

Dies ist durch Versuche von Karsten, Boussingault und Percy festgestellt. Die Gegenwart von Chlornatrium beschleunigt den Process, weil dasselbe auf Chlorsilber und auf Kupferchlorür lösend wirkt. Ist aber das Kupferchlorid in Ammoniak gelöst, so hat es auf Silber keine Wirkung (Karsten).

Von der Richtigkeit dieser Angaben habe ich mich überzeugt; es bildet sich $AgCl$ und nicht Ag^2Cl, wie Fernandez angenommen hat. (S. die Theorie des Patioprocesses.)

Kupferchlorid und Schwefelsilber. Eine Lösung von Kupferchlorid hat nach Karsten[2]) auf Schwefelsilber bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung. Bei Gegenwart von Chlornatrium erfolgt allmälig eine Bildung von Chlorsilber. (Karsten wandte ein Gemisch von 1 Mol. $CuCl^2$ und 2 Mol. $NaCl$ an.)

Auch Boussingault[3]) fand, dass reines Kupferchlorid keine zer-

---

[1]) S. S. 2. [2]) Der Amalgamationsprocess. Abh. d. Berliner Akad. d. Wissensch. 1828. Und ferner ebendas. 1851. [3]) Ann. Chim. Phys. 51, 337. Auch Pogg. Ann. 32, 109.

setzende Wirkung auf Schwefelsilber hat, dass eine solche aber auf Zusatz von Chlornatrium sofort beginnt.

Karsten hat, wie es scheint, nicht untersucht, ob der Schwefel ganz und gar sich mit dem Kupfer verbindet, oder ob auch freier Schwefel abgeschieden wird. Boussingault, welcher angiebt, dass neben Schwefelkupfer auch Schwefel sich abscheide, erhielt aus 100 Thln. Schwefelsilber (87 Thle. Silber und 13 Thle. Schwefel) 146 Thle. eines Gemenges, dessen Bestandtheile Silber, Kupfer, Chlor und Schwefel waren. Da er jedoch die Mengen der einzelnen nicht bestimmt hat, so bleibt es unentschieden, ob sämmtliches Schwefelsilber zersetzt worden war, d. h. ob das Silber in den Zersetzungsproducten ganz und gar als Chlorsilber enthalten war. Nimmt man dies an und setzt zugleich voraus, dass das Product auch den sämmtlichen Schwefel enthalten habe, so musste jenes bestehen aus

Silber . .	87,0	115,8 Chlorsilber
Chlor . .	28,8	
Kupfer . .	17,2	25,8 Schwefelkupfer (CuS)
Schwefel ..	8,6	
		4,4 Schwefel
		146.

Dann wäre der Vorgang folgender:

$$3\,Ag^2S : 4\,CuCl^2 = 6\,AgCl,\ 2\,CuS,\ S.$$

Aus den späteren Versuchen von Malaguti und Durocher[1]) ergiebt sich nichts Neues. Auch sie behaupten, Schwefel scheide sich als solcher ab, und versichern, die Zersetzung des Schwefelsilbers sei niemals vollständig.

Percy hat schon vor längerer Zeit durch Dick Versuche anstellen lassen. Danach wäre die Abscheidung hellgrün, träte an Ammoniak nicht bloss Chlorsilber, sondern auch Kupferchlorid ab. Wurde der schwarze Rückstand vor der Behandlung mit Ammoniak mit Kalilauge behandelt, so entstand eine gelbe Flüssigkeit, welche Schwefelkalium enthielt, so dass die Substanz also freien Schwefel enthielt. Bei Gegenwart von Chlornatrium war der Erfolg derselbe. In beiden Fällen bildete sich eine Spur Schwefelsäure. Nach einer Analyse von Tookey soll die Abscheidung enthalten:

Chlorsilber .	23,60 =	Silber . .	17,7
		Chlor . .	5,9
Kupferchlorid.	23,08 =	Kupfer . .	10,9
		Chlor . .	12,2
Kupferoxyd .	42,78 =	Kupfer . .	34,1
		Sauerstoff .	8,7
Schwefel . .	2,47		
Wasser. . .	8,07.		

1) Ann. d. Mines (4) 17 (1850).

Abgesehen vom Wasser würden diese Zahlen das Verhältniss

$$2\,AgCl : 2\,CuCl^2 : 6\,CuO : S$$

ergeben, d. h. es wären

$$Ag^2 Cu^8 S$$

darin vorhanden. Bei der leicht nachweisbaren Bildung von Schwefelkupfer ist es unbegreiflich, dass die Gegenwart desselben hier in Abrede gestellt wird. Auch ist es seltsam, dass sich eine so grosse Menge Kupferoxychlorid gebildet haben sollte ($CuCl^2 + 3\,CuO$), wofür kein Grund anzugeben ist. Die Mängel der Untersuchung sind auch Percy nicht entgangen, welcher eine Wiederholung in Aussicht stellt [1]).

Späteren Versuchen Jackson's zufolge wurden bei Anwendung von Siedehitze in fünf Stunden 75 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt und in Chlorsilber verwandelt, welches mit Kupferchlorür gemengt ist, so dass der Vorgang wäre:

$$Ag^2 S : 2\,CuCl^2 = 2\,AgCl,\ Cu^2 Cl^2,\ S.$$

Allein die Analyse ergab in dem Abgeschiedenen nicht Ag : Cu, sondern 5 Ag : 4 Cu.

In einem Versuche, bei welchem das Schwefelsilber fast vollständig zersetzt war, bestand die Substanz aus:

Silber	56,6	75,1 AgCl
Chlor	18,5	
Kupfer	13,1	
Chlor	5,1	
Schwefel	6,7	
	100.	

Diese Zahlen führen auf das Atomverhältniss

$$Ag : Cu : Cl : S = 8 : 3 : 10 : 3,$$

so dass das Ganze als

$$8\,AgCl + Cu^2 Cl^2 + CuS + 2\,S$$

erscheint, und einerseits dem angenommenen Schema nicht entspricht, andererseits keinen Aufschluss giebt, was aus dem fehlenden Atom Schwefel geworden ist.

Es sei endlich noch bemerkt, dass bei Gegenwart von Ammoniak nach Karsten das Kupferchlorid Schwefelsilber nicht zersetzt.

Nach dem Angeführten ist das Verhalten des Kupferchlorids zum Schwefelsilber mit Sicherheit gar nicht bekannt. Ich habe daher neue Versuche darüber angestellt, und diese ergeben:

1. Schwefelsilber wird durch eine Lösung von Kupferchlorid bei kurzem Sieden vollständig zersetzt.

---

[1]) Auf eine an Percy gerichtete Bitte um Mittheilung seiner neuen Versuche erwiderte mir Derselbe, dass sie noch nicht abgeschlossen seien.

2. Die Abscheidung besteht aus Chlorsilber und Schwefelkupfer (Cu S) und enthält weder freien Schwefel noch Sauerstoff.

3. Der ganze Schwefelgehalt des Schwefelsilbers ist in der Abscheidung enthalten. Kein Theil von ihm wird oxydirt. Auch entsteht kein Kupferchlorür.

Der Process ist ganz einfach:

$$Ag^2 S : Cu Cl^2 = 2 Ag Cl; Cu S.$$

100 Thle. Schwefelsilber liefern 154 Thle. des Gemenges, welches enthält:

Silber	87,0	115,6 Ag Cl.
Chlor	28,6	
Kupfer	25,5	38,5 Cu S.
Schwefel	13,0	

Kupferchlorid und Chlornatrium und Schwefelsilber. Fügt man Chlornatrium hinzu, so löst sich ein Theil Chlorsilber in demselben auf. Versuche dieser Art sind, da die Menge des Gelösten stets ungleich, in quantitativer Beziehung von geringem Werth. Ich habe in dem Abgeschiedenen statt 87 Silber nur 79, und in einem anderen Versuche nur 72,5 gefunden. Das Verhältniss des Schwefelkupfers zum Chlorsilber war demgemäss grösser.

Kupferchlorür und Schwefelsilber. Karsten und Boussingault fanden, dass Schwefelsilber in einer Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium in Chlorsilber verwandelt wird. Boussingault will 153 Proc. des Gemenges von jenem und von Schwefelkupfer (Cu S), d. h. dieselben Resultate erhalten haben, welche ich soeben beim Kupferchlorid anführte.

Boussingault hat nur berechnete Zahlen angegeben, und diese sind im vorliegenden Falle geradezu unmöglich, denn wenn gleiche Moleküle auf einander wirken, müsste Dikupfersulfuret ($Cu^2 S$) entstehen, weil

$$Ag^2 S : Cu^2 Cl^2 = 2 Ag Cl, Cu^2 S,$$

d. h. 100 $Ag^2 S$ müssten 180 Thle. liefern, und wenn 2 Mol. $Ag^2 S$ zersetzt wären, müsste sich Silber reduciren, weil

$$2 Ag^2 S : Cu^2 Cl^2 = 2 Ag Cl, 2 Ag, 2 Cu S,$$

was 140 Thle. des Products voraussetzt.

Ganz anders lauten die Angaben von Malaguti und Durocher, denn Diese behaupten, es bilde sich gar kein Chlorsilber, sondern metallisches Silber neben Schwefelkupfer, indem Kupferchlorid entstehe. Also

$$Ag^2 S : Cu^2 Cl^2 = 2 Ag, Cu S \text{ und } Cu Cl^2,$$

d. h. 100 $Ag^2 S$ = 125,5 fester Abscheidung.

Grützner nahm an, dass bei Gegenwart von Quecksilber

$$2\,Ag^2S : 2\,Cu^2Cl^2 = 4\,Ag,\ Cu^2S \text{ und } 2\,CuCl^2$$

bilden, während daneben H^2SO^4 entstehe[1]).

Versuche, welche Percy durch Dick und Jackson hat anstellen lassen, sind in keiner Weise geeignet, die Frage zu beantworten.

Karsten fand, dass Kupferchlorür bei Gegenwart von Ammoniak Schwefelsilber nicht zersetzt.

Ich lasse nun meine eigenen Erfahrungen folgen.

Eine Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium zerlegt beim Erhitzen das Schwefelsilber sehr bald. Die schwarze Abscheidung enthält Silber, Kupfer, Schwefel und Chlor. Die Menge des Chlors ist die zur Bildung von Chlorsilber erforderliche. Allein das in der Substanz enthaltene Chlorsilber kann man durch Ammoniak nicht ausziehen, sondern erhält eine blaue Kupferchloridlösung und alles Silber im Rückstande. Dies erklärt sich leicht, weil Kupfer vorhanden ist, und bei Gegenwart von Ammoniak

$$2\,AgCl : Cu = 2\,Ag,\ CuCl^2.$$

Denn Karsten hat längst bewiesen, dass eine ammoniakalische Kupferchloridlösung auf Silber gar nicht einwirkt. Vgl. S. 12.

Bei der Behandlung von Schwefelsilber mit den Chloriden des Kupfers bei Gegenwart von Chlornatrium, wie hier, wird immer ein Theil des Chlorsilbers durch letzteres aufgelöst und man erhält in der Abscheidung niemals die ganze Menge des Silbers. In meinen Versuchen, bei welchen 94 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt waren, gingen 4 Proc. Silber auf solche Art in Lösung.

Die Analyse der Masse ergab, dass sie 2 Ag : 2 Cu : 2 Cl : S enthält. *A* ist das Resultat, *B* die Rechnung nach diesem Verhältniss und *C* ihre Zusammensetzung, wie sie aus 100 Thln. Schwefelsilber hervorgehen muss.

	A	*B*	*C*
Silber . . .	78,3	78,3	87,9
Kupfer . . .	48,3	46,0	51,1
Chlor . . .	25,8	25,7	28,6
Schwefel . .	12,7	11,7	12,9
	165,1	161,7	180,5

Der Process ist also

$$Ag^2S : Cu^2Cl^2 = 2\,AgCl,\ CuS,\ Cu.$$

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1879, 89, 109, 120. [2]) Die Nichtbeachtung dieses Verhaltens ist der Grund, weshalb auch Percy anführt, nach Versuchen von Dick entstehe aus Schwefelsilber nur Kupferchlorid, kein Chlorsilber; dies geschehe erst bei Luftzutritt.

Es ist im Ganzen so, wie wir aus Boussingault's Angaben, die aber lediglich berechnete sind, geschlossen haben, mit dem Unterschiede, dass nicht Cu^2S, sondern CuS und Cu vorhanden sein müssen.

Kupferchlorid und Schwefelarsen. Eine kuze Notiz in Karsten's erster Abhandlung besagt, dass die Zersetzung sehr unvollständig sei, dass sich Kupferchlorür bilde, keine Säure des Schwefels entstehe, der sich als solcher abzuscheiden scheine.

Nach meinen Versuchen erfolgt die Zersetzung sehr schnell und fast vollständig, wenn man sich des auf nassem Wege dargestellten Arsentrisulfids bedient. Aus 100 Thln. desselben, welche 61 Thle. Arsen und 39 Thle. Schwefel enthalten, erhielt ich 112 Thle. grünschwarzen Pulvers, oder, nach Abzug von 2,1 darin enthaltenen Arsens als As^2S^3, 109 Thle., welche reines Kupfersulfuret waren. Es ist also

$$As^2S^3 : 3\,CuCl^2 = 3\,CuS,$$

während 2 $AsCl^3$ entstehen, die als arsenige und Chlorwasserstoffsäure in Lösung gehen.

Die Abscheidung enthält allen Schwefel, und Kupferchlorür wird nicht gebildet.

Kupferchlorid und Schwefelantimon. Amorphes Antimontrisulfid verwandelt sich durch Erhitzen mit einer Auflösung von Kupferchlorid in einen dunklen Körper, welcher getrocknet ein grüngraues Pulver bildet.

Dieses Product enthält ausser Kupfer und Schwefel viel Antimon und auch Chlor, weil das entstehende Antimonchlorid unter dem Einfluss des Wassers Oxychlorid bildet, und zwar stehen die einzelnen Elemente in dem Atomverhältniss

$$2\,Cu : 4\,Sb : 5\,S : 2\,Cl : 2\,O,$$

und die Zusammensetzung der aus 100 Thln. Sb^2S^3 erhaltenen Substanz ist

	gefunden	berechnet
Kupfer	13,1	13,1
Antimon	49,1	49,0
Schwefel	16,7	16,4
Chlor }	11,3	7,3
Sauerstoff }		3,3
	90,2	89,1

Oder

Schwefelkupfer, CuS	19,7
Schwefelantimon, Sb^2S^3	34,4
Antimonoxychlorid, $SbClO$	35,0
	89,1

$$2\,CuS + Sb^2S^3 + 2\,SbClO.$$

Da 100 Thle. $Sb^2 S^3$ = 71,7 Sb und 28,3 S, so sind in die Flüssigkeit übergegangen

$$71{,}7 - 49{,}1 = 22{,}6 \text{ Antimon,}$$
$$28{,}3 - 16{,}7 = 11{,}6 \text{ Schwefel.}$$

Und da in den festen Producten 2 Cu : 2 Cl sind, so hat die Oxydation dieser Antheile offenbar durch das freigewordene Chlor stattgefunden.

Es lässt sich nicht entscheiden, ob das Schwefelantimon des festen Products ein unzersetzter Antheil sei, was mit Rücksicht auf die Darstellung nicht wahrscheinlich ist.

Kupferchlorür und Schwefelantimon. Eine Lösung des ersteren in Chlornatrium verwandelt Schwefelantimon in ein schwarzes Pulver, welches dieselben Bestandtheile, wie im vorigen Fall, hat, aber weit mehr Kupfer und weniger Schwefel enthält. Seine Menge betrug 117 und 118,4 Proc. vom Schwefelantimon.

Da bei einer Analyse sich 16,6 Schwefel, 52,5 Antimon, 40,2 Kupfer und 3,8 Chlor fanden, scheint es ein Gemenge von $Sb^2 S^3$, Sb Cl O und Cu zu sein, während $1/4$ des Antimons und $3/7$ des Schwefels oxydirt in die Kupferlösung übergingen, aus welcher sich beim Stehen Antimonsäure abscheidet.

Kupferchlorid und Rothgültigerz. Nach Karsten zerlegt Kupferchlorid Rothgültigerz leichter als Schwefelsilber[1]), ja schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber selbst beim Sieden ist die Zersetzung unvollständig. Nach ihm entsteht Kupferchlorür und die Metalle treten an das Chlor. Karsten hat sich zu seinen Versuchen eines chlornatriumhaltigen Kupferchlorids bedient.

I. Lichtes Rothgültigerz. Aus 100 Thln. erhielt ich mit reinem Kupferchlorid in I. 117 Thle., in II. 110,4 Thle. eines schwarzen Pulvers. Durch Ammoniak lässt sich Chlorsilber ausziehen, der Rest enthält aber noch Silber, neben Kupfer und Arsen als Schwefelmetalle.

Die Analysen lehren, dass der ganze Silber- und Schwefelgehalt des Erzes in dem festen Product enthalten sind, vom Arsen aber nur die Hälfte.

	Gefunden	
	I.	II.[2])
Silber	65,4	65,4
Chlor	12,9	12,6
Kupfer	8,3	6,5
Arsen	7,7	9,1
Schwefel	20,4	18,0
	114,7	111,8

---

[1]) Malaguti und Durocher behaupten das Gegentheil. [2]) Etwa 3 Proc. Silber, welche als Chlorid aufgelöst blieben, sind hier hinzugerechnet.

100 Thle. des Erzes bestehen aus

Silber 65,5, Arsen 15,1, Schwefel 19,4.

Ist der Vorgang der folgende:

$$4\,Ag^3AsS^3 : 12\,CuCl^2 = \left\{\begin{array}{r} 8\,AgCl \\ 2\,Ag^2S \\ 2\,CuS \\ As^2S^3 \\ 5\,S \end{array}\right.$$

so müssen erhalten werden:

Silber	43,7	= 58,0 $AgCl$		
Chlor	14,3			
Silber	21,8	= 25,0 Ag^2S		
Schwefel	3,2			
Kupfer	6,4	= 9,6 CuS		
Schwefel	3,2		19,4 S	
Arsen	7,6	= 12,4 As^2S^3		
Schwefel	4,8			
Freier Schwefel	8,2	= 8,2 S		
	113,2.			

In der Flüssigkeit muss sich Kupferchlorür und ein Antheil Chlor finden, welcher den Rest des Arsens in Lösung erhält.

Bei Anwendung von Kupferchlorid und Chlornatrium war aus dem schon beim Schwefelsilber angeführten Grunde der Silbergehalt des Productes nicht der volle (65,5), sondern in einem Versuche nur 58,2, und die Menge des Chlorsilbers war kleiner als die des Schwefelsilbers. Aber auch in diesem Falle war der Schwefel ganz und gar in den festen Producten enthalten.

II. Dunkles Rothgültigerz. Das Product der Zersetzung ist ein dunkelgraues Pulver, 129 Proc. an Erz betragend in I., 127 Proc. in II., welches alle Bestandtheile des Erzes, ausserdem aber Chlor und Kupfer enthält, und zwar ist sämmtliches Silber als Chlorsilber vorhanden, und auf 3 Atome Silber kommt 1 Atom Kupfer.

Hiernach ist der Vorgang folgender:

$$2\,Ag^3SbS^3 : 4\,CuCl^2 = \begin{array}{r} 6\,AgCl \\ 2\,CuS \\ Sb^2S^3 \\ S \end{array}$$

und Cu^2Cl^2 bleibt gelöst.

100 Thle. Ag^3SbS^3 enthalten:

Silber 59,8, Antimon 22,5, Schwefel 17,7.

Das Product der Zersetzung enthält:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet	
Silber . . .	59,8	59,8	59,8	= 79,5 AgCl
Chlor . . .	19,0	19,5	19,7	
Kupfer . . .	14,5	12,0	11,8	= 17,7 CuS
Antimon . .	22,1	22,3	22,5	= 31,5 Sb^2S^3
Schwefel . .	17,2	16,3	17,7	= 2,8 S
	132,6	129,9	131,5	

Wendet man ein Gemisch von Kupferchlorid und Chlornatrium an, so geht ein Theil Chlorsilber in Lösung über. Deshalb habe ich in einem derartigen Versuche statt 59,8 Thle. Silber nur 51,7 Thle. erhalten, und der Absatz enthielt ausser Chlorsilber auch Schwefelsilber. Doch wird die Zusammensetzung der festen Producte natürlich keine constante sein.

Kupferchlorür und dunkles Rothgültigerz. Auch hier diente eine Lösung des Chlorürs in Chlornatrium. Das Resultat war ein schwarzes Pulver, 111 Proc. des Erzes ausmachend, und bestehend aus

Silber .	51,0	=	Silber .	18,5	24,6 AgCl
Kupfer .	13,1		Chlor .	6,1	
Antimon	22,5		Silber .	18,9	21,7 Ag^2S
Schwefel	18,3		Schwefel	2,8	
Chlor .	6,1		Kupfer .	13,1	19,6 CuS
	111,0		Schwefel	6,5	
			Antimon	22,5	31,5 Sb^2S^3
			Schwefel	9,0	
			Silber .	13,6	

In 100 Thln. Erz sind aber 59,8 Silber, mithin müssen 8,8 = 11,7 AgCl gelöst worden sein.

Denkt man sich den Vorgang einfach so:

$$2\,Ag^3SbS^3 : Cu^2Cl^2 = \left\{\begin{array}{l} 2\,AgCl \\ Ag^2S \\ 2\,Ag \\ 2\,CuS \\ Sb^2S^3 \end{array}\right.$$

so würde das Resultat sein:

Silber	59,8
Kupfer	11,7
Antimon	22,5
Schwefel	17,7
Chlor	6,6
	118,3

Verhalten des Chlorsilbers zu Kupferchlorür. Während Kupferchlorid naturgemäss ohne Wirkung auf Chlorsilber ist, sind die Angaben hinsichtlich des Kupferchlorürs abweichend.

Nach Karsten wirkt auch Kupferchlorür, für sich oder in Chlornatrium gelöst, nicht auf Chlorsilber. Nach Malaguti und Durocher aber entzieht es dem Chlorsilber die Hälfte des Chlors, bildet Silberchlorür, Ag^2Cl, und verwandelt sich in Chlorid. Also

$$4\,AgCl : Cu^2Cl^2 = 2\,Ag^2Cl,\ 2\,CuCl^2.$$

Allein diesen Schluss haben sie gezogen, weil das Product, mit Ammoniak behandelt, Silber hinterlässt, dessen pulverige Beschaffenheit ihnen als Beweis gilt, dass es aus der Zersetzung von Ag^2Cl stammt.

Das Verhalten von Kupferchlorür und Chlorsilber bei Gegenwart von Ammoniak ist aber lange zuvor schon von Karsten untersucht worden, der da fand, dass sich Silber metallisch fällt, während Kupferchlorid entsteht. Die Gegenwart von Ammoniak bewirkt also, dass diese beiden nicht auf einander wirken, was doch sonst, wie Karsten und Boussingault bewiesen haben, der Fall ist.

Verhalten des Chlorsilbers zu Schwefelkupfer. I. Zu Dikupfersulfuret, Cu^2S. Die Umsetzung von Schwefelsilber und Chlorkupfer zu Chlorsilber und Schwefelkupfer, welches bei Kupferchlorid CuS, beim Chlorür CuS und Cu ist, beweist, dass diese Producte nicht auf einander einwirken. Anders ist es bei Gegenwart von Ammoniak. Karsten fand, dass eine Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak auf Dikupfersulfuret so wirkt, dass Silber reducirt wird, also

$$2\,AgCl : Cu^2S = 2\,Ag,\ CuS,\ CuCl^2\ (I.).$$

Nach Malaguti und Durocher aber entsteht Schwefelsilber und nicht Kupfersulfuret:

$$4\,AgCl : Cu^2S = 2\,Ag,\ Ag^2S,\ 2\,CuCl^2\ (II.).$$

Um die Frage zu entscheiden, habe ich bestimmte Mengen beider Körper, das Chlorsilber in Ammoniak gelöst, auf einander wirken lassen.

I. 2 AgCl = 287 = 216 Ag und 71 Cl und Cu^2S = 158,8 = 126,8 Cu und 32 S hinterliessen 286 graues krystallinisches Pulver, enthaltend 195 Ag, 56,7 Cu und 28,2 S, d. h. 2 Ag : Cu : S. Es ist, wie sein Verhalten zu den Reagentien zeigt,

$$2\,Ag \text{ und } CuS.$$

Etwa $^1/_{10}$ des Silbers blieb in der blauen Kupferlösung, welche beim Ansäuern diesen Rest Chlorsilber fallen lässt.

Der Rechnung nach hätten 216 Silber und 63,4 Kupfer + 32 Schwefel = 95,4 CuS, zusammen 311,4 erhalten werden müssen.

II. 4 AgCl = 574 = 432 Ag und 142 Cl und Cu^2S = 158,3 lieferten ein schweres graues Pulver = 395 Thln., in welchem nur 4,7 Thle. Kupfer steckten, und nach Abzug desselben als CuS 4 Ag : S gefunden wurden, so dass die Substanz wesentlich

2 Ag und Ag^2S

war. Hier war aber $^1/_5$ des Silbergehaltes in dem blauen Filtrat geblieben, während nur $^1/_{27}$ des Kupfers in der Abscheidung sich vorfand.

Meine Versuche beweisen, dass Karsten und Malaguti Recht haben, und dass der Erfolg von dem Verhältniss des Chlorsilbers zum Schwefelkupfer abhängt.

III. Zu Kupfersulfuret, CuS. Wenn man 4 Mol. Chlorsilber, in Ammoniak gelöst, und 1 Mol. Kupfersulfuret mit Wasser digerirt und kocht, so beträgt der schwarze pulverige Absatz 72,6 Proc. des Chlorsilbers; er ist kupferfrei und besteht aus Chlor- und Schwefelsilber im Verhältniss von 1 : 2 Mol. Die Analyse ergiebt, dass die Hälfte des Chlorsilbers in Sulfuret verwandelt ist, und dass $^3/_4$ des Chlorsilbers in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, d. h.

$$8\,AgCl : 2\,CuS = \left.\begin{matrix} AgCl \\ 2\,Ag^2S \end{matrix}\right\} \text{Ungelöst} \quad \left.\begin{matrix} 3\,AgCl \\ 2\,CuCl^2 \end{matrix}\right\} \text{Gelöst}$$

Eisenchlorid. Metallisches Silber wird in Chlorsilber verwandelt. Nach Karsten wirken Schwefelsilber und eine Lösung von Eisenchlorid nicht auf einander. Ebenso verhält sich Eisenchlorür, selbst in der Siedhitze und bei Gegenwart von Kochsalz. Nur bei längerer Berührung der feuchten Masse mit Luft bildet sich etwas Chlorsilber. Nach Percy liefert eine Mischung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz etwas Chlorsilber; mit Eisenchlorür und Chlornatrium unter Luftausschluss war dies nicht der Fall.

Quecksilberchlorid ist nach Karsten ohne Wirkung auf Schwefelsilber (bei gewöhnlicher Temperatur), während metallisches Silber in Chlorid verwandelt wird unter Abscheidung von Quecksilberchlorür.

Karsten hat das Verhalten des Kupferchlorids auch gegen andere Schwefelmetalle untersucht. Antimonglanz, Realgar und Auripigment [1]), Bleiglanz, künstlich bereitetes Schwefelkupfer (CuS), Eisenkies und Kupferkies werden in der Siedhitze durch eine concentrirte Kupferchloridlösung langsam angegriffen. Es entstehen Kupferchlorür und ein Chlorid des Metalls, der Schwefel scheint im freien Zustande sich abzu-

[1]) In Bezug auf Schwefelantimon und Schwefelarsen siehe die früheren Abschnitte.

scheiden; es bildet sich weder Schwefelsäure noch eine niedere Säurestufe des Schwefels.

Leichter werden nach Karsten's Erfahrung zusammengesetzte Schwefelmetalle durch Kupferchlorid angegriffen. Lichtes und dunkles Rothgültigerz, Sprödglaserz und Fahlerz bedürfen dazu nicht der Siedhitze.

Nach Malaguti und Durocher entsteht bei Anwendung von Rothgültigerz unter Luftzutritt ein Absatz von Chlorsilber und basischem Kupferchlorid, während sich Schwefelsäure bildet und Antimon in Lösung geht.

Zersetzung des Chlorsilbers. Sie erfolgt auf trocknem und nassem Wege und es sind für den Metallurgen verschiedene solcher Zersetzungsprocesse von Wichtigkeit.

Durch Wasserstoff. Die Reduction ist vollständig, wenn das geschmolzene Chlorsilber im Wasserstoffstrom lange genug erhitzt wird[1]). Wasserdampf hat, wenigstens bei 260°, nach Percy keine Wirkung.

Durch ätzende oder kohlensaure Alkalien beim Schmelzen. Gewöhnlich bedient man sich der Potasche. Die Reduction ist vollständig, doch werden in Folge der Gasentwickelung feine Silberkörner gebildet und haften an den Tiegelwänden. Ist der Zweck die Darstellung reinen Silbers, so empfiehlt es sich, das gefällte Chlorsilber mit Wasser und Zink unter Zusatz einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure zu reduciren, und das gewaschene und getrocknete Silber mit dem Alkali zu schmelzen.

Auf nassem Wege zersetzen die kaustischen Alkalien das Chlorsilber beim Kochen ebenfalls, jedoch muss es frisch gefällt und fein zertheilt sein, und die Kalilauge ein Volumgewicht von wenigstens 1,25 haben. Ist eine Probe des schwarzen Pulvers (Silberoxyd) in Salpetersäure vollkommen löslich, so wird dies gewaschen, getrocknet und durch Erhitzen in Silber verwandelt. Fügt man der Lauge eine reducirende organische Substanz (Traubenzucker, Milchzucker) bei, so erhält man direct metallisches Silber. Beide Methoden empfehlen sich jedoch in der Praxis nicht.

Auch das Erhitzen von Chlorsilber mit Kalk oder mit Kalk und Kohle ist weniger zweckmässig als die Anwendung schmelzender Alkalicarbonate.

Ebenso unzweckmässig ist das Erhitzen von Chlorsilber mit Colophonium, Steinkohlen u. s. w. Reine Kohle reducirt Chlorsilber wohl nicht.

---

[1]) Bringt man Chlorsilber in eine Flüssigkeit, in welcher mittelst Zink und Schwefelsäure sich Wasserstoff entwickelt, so wird es nur dann reducirt, wenn es das Zink berührt oder mit demselben in leitende Verbindung gebracht wird.

Durch Metalle. Die Zersetzung des Chlorsilbers durch Metalle erfolgt auf trocknem und nassem Wege. Schmilzt man es mit Kupfer, Eisen oder Blei, so werden diese in Chloride verwandelt und das Silber legirt sich mit dem Ueberschuss des Metalls.

Karsten[1]) hat die Reihenfolge der Metalle ermittelt, in welcher sie das Chlorsilber auf nassem Wege mehr oder minder schnell reduciren. Obenan stehen Zink und Eisen, dann folgen Arsen, Blei, Kupfer, Antimon, Quecksilber, Zinn, Wismuth. Die Wirkung des Arsens verlangt 15, die des Wismuths etwa 130 Mal so viel Zeit als die des Zinks. Dieses und das Eisen zerlegen das Chlorsilber schon ohne Zusatz von Wasser, wahrscheinlich durch die Luftfeuchtigkeit. Bei dieser Zersetzung entstehen nur die niederen Chlorstufen des Quecksilbers, Kupfers etc.

Bei Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure erfolgt die Zersetzung um vieles schneller, bei Blei, Quecksilber, Wismuth und Zinn alsdann in der doppelten Zeit wie bei Zink oder Eisen ohne Säure.

Sonderbar ist es, und verdient einer Bestätigung, dass Kupfer das Chlorsilber schneller reducirt als Quecksilber, während es bei Zusatz von Säuren 20 Mal schwächer wirkt.

Bei gemeinsamer Berührung mit Kupfer und Quecksilber erfolgt die Reduction weit schneller. Hierbei entsteht nur Quecksilberchlorür, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen und Quecksilber nur Eisenchlorür entsteht. Dagegen habe ich gefunden, dass das Kupfer sich so wie Eisen verhält. Aehnlich verhält es sich überhaupt, wenn zwei Metalle angewendet werden; stets wird dann nur das elektronegativere zu Chlorür, selbst in dem Falle, dass nicht dieses, sondern das elektropositivere das Chlorsilber direct berührt.

Befindet sich das Chlorsilber in einer Lösung, z. B. in Chlornatrium, so erfolgt seine Reduction durch die Metalle aus begreiflichen Gründen in viel kürzerer Zeit.

Die Versuche von Karsten sind später von Malaguti und Durocher wiederholt und im Wesentlichen bestätigt worden.

Chlorsilber und Kupferchlorür haben auch bei Gegenwart von Kochsalz keine Wirkung auf einander. Ist aber Ammoniak zugegen, so entsteht Kupferchlorid und das Silber wird vollständig reducirt (Karsten). Also

$$Cu^2Cl^2 : 2\,AgCl = 2\,CuCl^2;\ 2\,Ag.$$

Bromsilber, AgBr.
Jodsilber, AgJ.

Beide kommen, jedoch selten, als Silbererze vor. Ihr Verhalten ist im Allgemeinen in metallurgischer Hinsicht das des Chlorsilbers.

---

[1]) A. a. O.

Silbersalze.

Nur wenige sind für den Metallurgen von Interesse.

Salpetersaures Silber, $AgNO^3$, für photographische Zwecke vorzugsweise im Gebrauch, geschmolzen und in Lapisformen gegossen, als Höllenstein ein sehr bekanntes Präparat.

Schwefelsaures Silber, Ag^2SO^4, entsteht beim Affiniren goldhaltigen Silbers durch Schwefelsäure, sowie beim Rösten von silberhaltigen Kupfersteinen behufs der Extraction.

Obgleich beide Salze in hoher Temperatur vollständig zersetzt werden, so widerstehen sie doch der Zersetzung besser als andere Metallsalze. So kann man durch Auflösen von kupferhaltigem Silber in Salpetersäure, Abdampfen und vorsichtiges Erhitzen reines salpetersaures Silber erhalten, welches durch Wasser vom Kupferoxyd getrennt wird. Ebenso zersetzt sich schwefelsaures Eisenoxyd oder Kupferoxyd viel früher als schwefelsaures Silber und dies ist die Grundlage der von Ziervogel erfundenen Silberextraction von Kupfersteinen, welche im Mansfeldischen zuerst zur Anwendung gelangt ist.

Unterschwefligsaures Silber, $Ag^2S^2O^3$, hat nur einen vorübergehenden Bestand, weil es sich rasch in Schwefelsilber und Schwefelsäure umsetzt. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst alle Silbersalze, auch Chlorsilber, auf; die intensiv süss schmeckende Flüssigkeit enthält ein etwas haltbareres Doppelsalz. Wegen dieses Verhaltens bedient man sich des unterschwefligsauren Natrons in der Photographie beim Silberprocess, und Patera hat es zur Extraction des Chlorsilbers aus Erzen etc. vorgeschlagen.

Arsensaures und antimonsaures Silber, welche beim Rösten entstehen können, sind bloss deswegen von Interesse, weil ihre Bildung einen Silberverlust bei der Extraction herbeiführt, worüber gelegentlich dieser das Nähere zu sagen ist.

Silberlegirungen.

Arsensilber. An die älteren Erfahrungen über diese Legirung reihen sich neuere Versuche von Smith (Percy), wonach auf directem Wege ein graues, körniges Product mit 18,5 Proc. Arsen, entsprechend Ag^3As, erhalten wurde. Beim Rösten verflüchtigte sich das Arsen bis auf 0,75 Proc., ohne dass arsensaures Silber entstanden wäre. Letzteres bildet sich jedoch nach Plattner beim Rösten silberhaltiger Nickel- und Kobalterze und Speisen.

Antimonsilber. An einzelnen Orten (Andreasberg, Wolfach, Chile) findet sich bekanntlich Antimonsilber, mit einem Silbergehalte von 64 bis 94 Proc., die Mischungen $Ag^2 Sb$, $Ag^3 Sb$, $Ag^6 Sb$, $Ag^{18} Sb$ darstellend, von denen die zweite und dritte eine und dieselbe (zweigliedrige) Krystallform haben. Die älteren Erfahrungen Berthier's an künstlich dargestelltem Antimonsilber sind durch neuere Versuche von Smith (Percy) ergänzt worden, welcher $Ag^3 Sb$, $Ag^4 Sb$ und $Ag^6 Sb$ darstellte. Schon früher hatte Cooke das Volumgewicht einer grossen Zahl solcher Legirungen ermittelt, deren Silbergehalt von 98 Proc. bis 50 Proc. variirte, und gefunden, dass es grösser ist, als die Berechnung aus den Constituenten ergiebt, und dass das Maximum der Dichte den Legirungen aus 70 bis 76 Proc. Silber zukommt. Zum Vergleich mögen folgende Zahlen dienen:

	Silbergehalt	Volumgewicht
Künstliches . . .	70	9,515 Cooke
Natürliches . . .	71,52	9,611 Petersen
Künstliches . . .	73,4	9,69 Cooke
Natürliches . . .	72,6	9,73 Rammelsberg
Künstliches . . .	76,2	9,777 Cooke
Natürliches . . .	75,3	9,85 Rammelsberg

Wird eine Legirung, welche 42 Proc. Silber enthält, mithin nahe $Ag^4 Sb^5$ ist, geröstet, so entsteht ein braungelbes Product, in welchem, sich metallisches Silber wahrnehmen lässt, und das aus 62,89 $Sb O^2$, 37,20 Silber und 0,34 Silberoxyd besteht (Hochstetter).

In dem gerösteten ist Ag : Sb hiernach = 42 : 55,6, so dass 58 — 55,6 = 2,4 Antimon verflüchtigt sind.

Eine Legirung mit 46,95 Proc. Silber = $Ag Sb$, unter der Muffel sechs Stunden in gelinder Hitze geröstet, bis das Gewicht unverändert blieb, gab ein graugelbes Product, bestehend aus 62,8 $Sb O^2$ und 36,7 Silber (Jackson).

In der gerösteten Masse kommen hiernach auf 46,95 Silber 63,4 Antimon. Es waren aber ursprünglich nur 53,05 Antimon vorhanden. Woher der Ueberschuss?

Plattner hatte gefunden, dass Silberoxyd, mit antimoniger Säure geglüht, kein metallisches Silber, sondern ein dunkelgelbes Pulver bildet, und dass bei Anwendung von metallischem Silber dieses verschwindet und ein gelbliches Product entsteht; er schloss hieraus auf die Bildung von antimonsaurem Silber.

Beim Rösten von Rothgültigerz ($Ag^3 Sb S^3$) in der Muffel bis zum anfangenden Glühen erhielt Plattner eine gesinterte dunkelbrau-graue Masse mit Theilen von metallischem Silber; durch Zerreiben und längeres Erhitzen verschwindet dieses, während in starker Hitze schliesslich antimonige Säure entweicht und Silber zurückbleibt. Ein Gemisch von

$3\,Ag^2S$ und Sb^2S^3 lieferte Jackson ein gelbes Product, bestehend aus 55,9 Silber, 18,1 schwefelsaurem Silber und 26,3 $Sb\,O^2$. Da in dem Gemisch auf 68,4 Silber 25,3 Antimon, in dem Röstproduct aber nur 20,7 des letzteren vorhanden sind, so waren etwa 18 Proc. des Antimons verflüchtigt.

Silberamalgam. Das natürliche, bisweilen in schönen regulären Krystallen gefundene Amalgam ist theils $Ag\,Hg$, theils $Ag^m\,Hg^n$. Silber amalgamirt sich leicht, besonders mit Hülfe der Wärme. Auch der sogenannte Dianenbaum, welcher in einer Silberlösung durch Quecksilber entsteht, ist (krystallisirtes) Silberamalgam. Joule hat feste Amalgame aus 1 At. Quecksilber und 1 bis 48 At. Silber dargestellt und ihr Volumgewicht bestimmt [1]).

Wird flüssiges Silberamalgam durch Leder oder Zwillich gepresst, so fliesst (silberhaltiges) Quecksilber ab, und es bleibt ein plastisches Amalgam zurück. Das von der früheren Freiberger Amalgamation herrührende enthielt 84 bis 85 Proc. Quecksilber, 10 bis 12 Proc. Silber, neben 5 Proc. Kupfer und anderen Metallen, war also $Ag\,Hg^3$ bis $Ag\,Hg^4$.

In Quecksilber, welches geringere Mengen Silber enthält, ist der obere Theil silberreicher, während bei Gold das Umgekehrte stattfindet. Da das Volumgewicht des Quecksilbers grösser ist als das des Silberamalgams, und geringer, als das des Goldamalgams, so spricht dies für eine mechanische Vertheilung einer bestimmten Legirung in der Masse des Quecksilbers. Ueber diesen Punkt stellten Malaguti und Durocher Versuche an.

Silber und Platin. Die Legirungen beider Metalle treten an Salpetersäure neben dem Silber auch einen Theil Platin ab, und wenn die Legirung nicht mehr als 5 Proc. Platin enthält, löst sie sich in Salpetersäure vollständig auf. Schwefelsäure löst nur das Silber auf. Die Legirung von 2 Thln. Silber und 1 Thl. Platin ist äusserst geschmeidig und dient als Maass für den elektrischen Leitungswiderstand. Aehnlich verhalten sich die Legirungen von Silber und Palladium, während sich nach Matthey mit Iridium keine Legirung darstellen lässt.

Silber und Kupfer schmelzen leicht zusammen, und bei raschem gleichwie bei langsamem Abkühlen erscheint die Legirung homogen. Steigt die Menge des Kupfers über 50 Proc., so ist ihre Farbe röthlich. Die Härte ist grösser als die des Silbers, und am grössten, wenn das Verhältniss des Silbers zum Kupfer = 1 : 2 (Gouttier) oder 5 : 11 (Karmarsch) ist.

Nach Plantamour und Kirsch beträgt die lineare Ausdehnung einer 90 Proc. Silber enthaltenden Legirung für 1° C. 0,000018387 [2]).

---

[1]) J. Chem. Soc. (2) 1, 578. [2]) S. ferner Matthiessen: Pogg. Ann. 130, 69.

Das Volumgewicht ist geringer als es der Berechnung nach sein sollte. Wertheim fand bei

90 Proc. Silber 10,121 (88,5 Ag = Ag^5Cu)
61,72 „ „ 9,603 (63,0 Ag = Ag Cu)

Karmarsch bestimmte die Dichte einer Reihe von Legirungen von 93,75 bis 18,75 Proc. Silber und gab eine Formel, mittelst deren aus dem Volumgewicht der Silbergehalt berechnet werden kann [1]).

Schon aus älteren Versuchen von Cramer, Jars und D'Arcet weiss man, dass Silber-Kupferlegirungen keine gleichförmige Zusammensetzung in ihrer Masse besitzen. Sehr eingehend hat sich Levol mit diesem für das Münzwesen wichtigen Gegenstande beschäftigt und gefunden, dass nur die der Formel Ag^3Cu^2 entsprechende Legirung mit 71,8 Proc. Silber homogen ist. Die silberreicheren sind nach dem Erstarren in der Mitte (einer gegossenen Kugel) silberreicher als nach aussen, die silberärmeren verhalten sich entgegengesetzt [2]).

Diese Versuche sind durch Roberts fortgesetzt worden [3]), welcher folgende Resulate erhielt:

	Silbergehalt		Art des Abkühlens	
I. a.	92,5 Proc.		schnell	1,28
I. b.			langsam	0,14
II. a.	99,0 „		schnell	1,01
II. b.			langsam	0,13
III.	71,89 „		langsam	0,12
IV.	63,03 „	(Ag Cu)	langsam	2,11
V.	33,33 „	($AgCu^4$)	langsam	1,28

Die letzte Columne bezeichnet das Maximum der Abweichung im Silbergehalt an einzelnen Stellen, ausgedrückt in Procenten von jenem.

In I a und II a war die Mitte der würfelförmigen Gussstücke am reichsten, die Ecken am ärmsten an Silber. In III war im Ganzen das Umgekehrte der Fall. In IV war der untere Theil der reichere. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass langsames Abkühlen bei Legirungen von 90 bis 92 Proc. am meisten zu ihrer homogenen Beschaffenheit beiträgt.

Smith [4]) schloss aus ähnlichen Versuchen, dass, welches auch die Form des Gussstückes sein mag, das Abkühlen eine theilweise Trennung des Kupfers gegen die erkaltenden Oberflächen hin bewirkt.

---

[1]) J. f. prakt. Chem. 43, 193. [2]) Mém. sur les alliages. Ann. Chim. Phys. (3) 36 193. [3]) Proceed. Royal Soc. 23, 481 (1875). [4]) Proceed. R. Soc. 23, 433 (1875).

Nach Guettier schmilzt die 90proc. Legirung leichter als Silber, und nach Roberts hat die Legirung Ag Cu (63,03 Silber) diese Eigenschaft und ist zugleich schmelzbarer als jede andere.

Beim Rösten einer kupferreichen Legirung wird auch Silber oxydirt.

Durch wiederholtes Schmelzen mit Schwefel bei nicht alzu hoher Temperatur werden beide Metalle in Schwefelmetalle verwandelt (Percy). Eine von Napioné vorgeschlagene Methode, silberarmes Kupfer durch Schmelzen mit Schwefel gleichsam zu concentriren, ist heutzutage ohne Werth.

Silber und Zink. Die von Karsten zuerst beobachtete und jetzt im Grossen durchgeführte Bleientsilberung mittelst Zink beweist, wie leicht sich beide Metalle legiren.

Nach Versuchen von Godfrey (Percy) bleibt granulirtes Silber, zu 2 Proc. in flüssigem Zink 1/2 Stunde erhalten, im festen Zustande, während nur 0,175 Proc. sich im Zink gelöst haben. Die Ursache dieses Verhaltens kann nur in der niedrigen Temperatur liegen, denn in der Glühhitze hat der Genannte folgende Legirungen dargestellt:

	Silbergehalt	Vol.-Gew.	
1.	8,16 Proc.	7,44	blaugrau, körnig, brüchig,
2.	22,47 „	7,62	grau, strahlig, härter,
3.	49,72 „	8,61	sehr spröde und hart,
4.	67,58 „	9,30	desgleichen.

Péligot[1]) untersuchte die Anwendbarkeit solcher Legirungen für Münzzwecke.

Silber und Blei bilden für den Hüttenmann bekanntlich sehr wichtige Legirungen. Obwohl anscheinend homogen, sind sie es, wenigstens in gewissen Fällen, doch nicht, da schon Cramer dies wusste und Percy Belege dafür beibringt. Levol[2]) stellte 12 Legirungen nach Atomverhältnissen von $Ag^{20}Pb$ bis $AgPb^{50}$, d. h. von 91,25 bis 1,03 Proc. Silber dar und fand, dass die Variationen im Silbergehalt von 0,025 bis 6,65 Proc. desselben betrugen. Das Maximum fand sich bei Ag^2Pb (51,05 Proc. Silber); von da ab wurden sie im Ganzen allmälig geringer, sowohl bei zunehmendem als bei abnehmendem Silbergehalte.

Die Legirung $Ag^{10}Pb$ (83,91 Proc. Silber) wird beim Erhitzen an der Luft violettblau und schwillt nahe ihrem Schmelzpunkt zu einer schwammigen blumenkohlähnlichen Masse an, welche 83,13 Silber, 2,3 Blei und 13,5 Bleioxyd enthielt. Wird festes Blei in flüssiges Silber eingetragen, dessen Oberfläche zu erstarren beginnt, so wird diese so-

---

1) Compt. rend. 1864, 645. 2) Mém. sur les alliages: Ann. Chim. Phys. (3) 39, 173.

gleich matt und runzlig und es erfolgt die Bildung jener Auswüchse unter Entwickelung von Wärme und Licht. Sie sind schwerer schmelzbar als die metallische Legirung und entstehen nicht in Folge von Spratzen des Silbers. Auch bilden sie sich nicht, wenn flüssiges Silber auf Bleiglätte gegossen wird, denn der absorbirte Sauerstoff entweicht alsdann ruhig.

Das Volumgewicht der Silber-Bleilegirungen haben Wertheim[1]) und Matthiessen[2]) bestimmt.

Silber und Aluminium. Ueber die Eigenschaften dieser Legirungen und ihre technische Verwendbarkeit haben Tissier[3]) und Lange[4]) Mittheilungen gemacht.

Silbererze.

Die folgende Zusammenstellung lässt die mineralogischen Eigenschaften der Silbererze ausser Acht und hebt nur die für den Metallurgen hauptsächlich wichtigen, ihre chemische Natur betreffenden, kurz hervor, verweist aber bezüglich des Details auf die Literatur[5]).

Gediegen Silber. Obwohl schon die Krystallform beweist, dass es im Wesentlichen aus Silber besteht, so gestattet sie doch, dass auch andere Metalle sich mit dem Silber in isomorpher Mischung befinden. In der That, gleichwie im gediegenen Gold niemals ein Silbergehalt fehlt, welcher sogar bis 38 Proc. ($Ag^8 Au^7$) steigt, so ist auch das gediegene Silber gewiss oft goldhaltig, aber auch Quecksilber, Kupfer und Eisen sind in ihm nachgewiesen.

Alles gediegene Silber von Kongsberg enthält Gold, das von den Gruben des Untersbergs bis 28 Proc. (Fordyce, Samelson und Hjortdal) und das Gold selbst enthält 5,5 Proc. Platin.

Manches gediegene Silber von Kongsberg enthält andererseits Quecksilber, und zwar einige Procent (Sämann), ja das krystallisirte 4,74 bis 5,06 Proc. (Pisani)[6]). Auch in dem chilenischen fand Domeyko geringe Mengen dieses Metalls.

Silberamalgam ist eine isomorphe Mischung $Ag^m Hg^n$ von sehr wechselnder Zusammensetzung, zuweilen krystallisirt, wie z. B. das von Moschellandsberg in der Pfalz = Ag Hg (35 Proc. Silber) oder von Arqueros in Chile = $Ag^{12} Hg$ (86,6 Silber). — Sogenanntes „gediegen Silber" von Allemont im Dauphine soll nach Church 18 bis 26 Proc. Quecksilber und 2 bis 8 Proc. Antimon enthalten.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 12, 588. [2]) Guettier, Guide pratique des alliages 1865. [3]) L'Aluminium etc. Paris 1858. [4]) Dingler's Journ. 211, 322. [5]) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie II. Aufl. Leipzig 1875. (Percy scheint nur die frühere Auflage von 1860 gekannt zu haben.) [6]) Die Geschichte des Kongsberger Bergwerks siehe in Blom: Das Königreich Norwegen. Leipzig 1843.

Wismuthsilber ist nur von der Grube S. Antonio bei Copiapo in Chile bekannt, enthält 85 Proc. Silber und scheint $Ag^{10}Bi$ zu sein.

Antimonsilber. Der Silbergehalt geht von 64 Proc. bis 94 Proc., so dass die Extreme dieser isomorphen Mischungen Ag^2Sb und $Ag^{18}Sb$ sind. Dass aber an einem und demselben Orte verschiedene vorkommen, lehren die Analysen des Antimonsilbers von der Grube Gnade Gottes zu Andreasberg, in welchem Plattner 84,7, Klaproth und Vauquelin 78, Abich und ich 75 bis 72 Proc. Silber fanden. Dasselbe gilt von dem Antimonsilber von Wolfach, dessen Silbergehalt nach Klaproth's, Selb's, Petersen's und meinen Versuchen genau innerhalb derselben Grenzen sich bewegt. Ich habe mich überzeugt, dass selbst ein grösserer Krystall des Andreasberger Antimonsilbers an einer Stelle 72,3 bis 72,6, an einer anderen 74,4 bis 75,2 Proc. Silber enthielt. Da nun alles Antimonsilber nach G. Rose dieselbe Krystallform hat, so sind es isomorphe Mischungen, mögen sie Ag^3Sb (72,9 Proc. Silber) oder Ag^6Sb (84,3 Proc. Silber) sein.

Ich habe zu zeigen gesucht, dass dieselbe Form bei den von Cooke zuerst dargestellten Mischungen Zn^mSb^n sich wiederholt.

Arsensilber. Ein Rittingerit genanntes Mineral von Joachimsthal mit 57,7 Proc. Silber, welches nur etwas Selen enthält, soll $AgAs$ sein.

Was man sonst als Arseniksilber bezeichnet, hat sich immer als ein Gemenge erwiesen. So z. B. das von Andreasberg mit 24,6 Eisen, 15,4 Antimon, 49,1 Arsen und nur 8,9 Silber (Rg).

Nach Macfarlane enthält ein Erz von Silver-Islet-Grube am Lake Superior viel gediegen Silber und 15,6 Proc. Nickel und Kobalt.

Sogenanntes Arseniksilber von Copiapo ist nach Field ein Gemenge beider im gediegenen Zustande, und auch andere Proben, welche Domeyko untersucht hat, enthalten Eisen, Kobalt und Nickel. Reiner war ein Erz von Chañarcillo, welches nur 3 Proc. Eisen, jedoch neben Arsen auch etwa 20 Proc. Antimon enthielt und vielleicht $Ag^4(Sb, As)^3$ ist.

Silberglanz ist Schwefelsilber, Ag^2S, mit 87,1 Proc. Silber, enthält aber gewöhnlich etwas Blei, Kupfer oder Eisen. Akanthit, ein seltenes Mineral, ist eine heteromorphe Modification.

Silberkupferglanz ist Schwefelsilberkupfer, $Ag^2S + Cu^2S$, von der Form des letzteren als Kupferglanz. Silber = 53 Proc. — In Chile kommen derbe Erze vor, deren Silbergehalt von 28,8 bis 3 Proc. sinkt, und welche vielleicht Gemenge mit Kupferglanz sind.

Jalpait ist eine ähnliche, jedoch regulär krystallisirte Mischung mit 71,8 Proc. Silber, d. h. $3Ag^2S + Cu^2S$, welche sich bei Jalpa in Mexico und in Chile gefunden hat.

Sternbergit von Joachimsthal ist ein Schwefelsilbereisen mit 33 bis 35 Proc. Silber, $AgFe^2S^3$, welches vielleicht $(3Ag^2S + Fe^2S^3)$

$+ 2 (3 FeS + Fe^2S^3)$ ist. Dieselbe Zusammensetzung hat der Silberkies von Andreasberg, und ein Erz von der Grube Himmelsfürst bei Freiberg. Nach Streng hätten diese Substanzen die Form des Magnetkieses und liessen sich als $Ag^2S + x Fe^n S^{n+1}$ betrachten.

Castillit von Guanasevi, Mexico, enthält 4,64 Proc. Silber und entspricht der Formel $R^2S + 2 RS$, in welcher R = Kupfer, Zink, Blei und Eisen ist.

Miargyrit von Bräunsdorf bei Freiberg, Felsöbanya und Andreasberg mit 32,8 bis 36,4 Proc. Silber, ist im Wesentlichen ein Schwefelantimonsilber = $Ag Sb S^2$ oder $Ag^2S + Sb^2S^3$.

Silberwismuthglanz von Morococha in Peru mit 28 Proc. Silber ist Schwefelwismuthsilber, $Ag Bi S^2 = Ag^2S + Bi^2S^3$ (Rg.).

Schirmerit aus Colorado mit 24,75 Proc. Silber ist eine ähnliche, aber zugleich Blei enthaltende Verbindung, $2 Ag^2S + PbS + 2 Bi^2S^3$.

Brongniartit aus Mexico enthält 24,77 Proc. Silber und ist ein Schwefelantimonbleisilber, $Ag^2S + PbS + Sb^2S^3$.

Schilfglaserz von Freiberg, Przibram, Spanien, enthält 22,4 bis 23,4 Proc. Silber und hat dieselben Bestandtheile, doch weniger Blei, und scheint $4 PbS + 3 Ag^2S + 3 Sb^2S^3$ zu sein.

Cosalit von Sinaloa, Mexico, mit 2,65 Proc. Silber, ist im Wesentlichen Schwefelwismuthblei, $2 PbS + Bi^2S^3$.

Rothgültigerz, eines der häufigsten und darum wichtigsten Silbererze.

a. Antimonsilberblende (dunkles Rothgültigerz), 59,8 Proc. Silber enthaltend, ist Schwefelantimonsilber, $Ag^3SbS^3 = 3 Ag^2S + Sb^2S^3$.

b. Arsensilberblende (Lichtes Rothgültigerz) mit 65,4 Proc. Silber, ist $Ag^3AsS^3 = 3 Ag^2S + As^2S^3$.

Verschieden von letzterem soll der Xanthokon von Freiberg sein (64 Proc. Silber) und von dem ersteren die Feuerblende (62,3 Proc. Silber).

Stylotyp von Copiapo, Chile, mit 8,3 Proc. Silber, enthält Schwefel, Antimon, Kupfer und Eisen, vielleicht $2 R^2S + FeS + Sb^2S^3$.

Fahlerz. Eine Gruppe vielverbreiteter isomorpher Mineralien, deren Silbergehalt von 0 bis 31 Proc. variirt. Es sind Verbindungen von Schwefelantimon oder von Schwefelarsen mit Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefelzink, Schwefeleisen und zuweilen Schwefelquecksilber. Danach sind zu unterscheiden Antimonfahlerze und Arsenfahlerze, allein es giebt auch viele, welche wieder isomorphe Mischungen dieser beiden Arten sind.

Wenn $R = Cu^2, Ag^2, Zn, Fe (Hg)$ ist, so lassen sich die beiden Hauptarten als

$$4 RS + Sb^2S^3 = \text{Antimonfahlerz}$$
$$4 RS + As^2S^3 = \text{Arsenfahlerz}$$

bezeichnen.

Silber und Kupfer vertreten sich in den Fahlerzen gegenseitig, so dass mit steigender Menge des ersten die des letzteren abnimmt und umgekehrt.

Unter den Antimonfahlerzen ist das von Habacht-Fundgrube bei Freiberg das silberreichste (31,3 Proc.) und kupferärmste (14,8 Proc.). Von anderen, mit relativ höherem Silbergehalt, seien hier aufgeführt:

	Silber	Kupfer
Wolfach	17,7 Proc.	25,2 Proc.
Nevada, Insel Man	13,5 bis 14,5 Proc.	22,6 bis 27,4 Proc.
Neudorf am Harz .	10,5 „ 7,5 „	30,5 „ 32,4 „
Clausthal . . .	8,9 „ 3,2 „	33 „ 36

In den Antimon-Arsenfahlerzen steigt der Silbergehalt selten über 1 Proc. und die reinen Arsenfahlerze sind fast silberfrei.

Weissgültigerz von Freiberg mit 5,8 Proc. Silber hat die Bestandtheile eines Antimonfahlerzes, enthält aber statt Kupfer 38,3 Proc. Blei.

Sprödglaserz von Schemnitz und Andreasberg mit 68,4 Proc. Silber ist ein Schwefelantimonsilber $= Ag^5 Sb S^4 = 5 Ag^2 S + Sb^2 S^3$.

Aftonit von Wermland, Schweden, mit 3 bis 6 Proc. Silber, hat die Bestandtheile der Antimonfahlerze.

Polybasit, von wechselnder Zusammensetzung, ist entweder Schwefelantimonsilberkupfer (Przibram, Copiapo) mit 64 bis 68,5 Silber, oder enthält ausserdem Arsen (Cornwall, Durango, Freiberg, Schemnitz), mit 64,3 bis 72,4 Silber. Manche Analysen führen zu $8 R^2 S + r^2 S^3$, manche zu $9 R^2 S + r^2 S^3$, wo $r = Sb$ und As.

Polyargit von Wolfach mit 76,7 Proc. Silber ist ein Schwefelantimonsilber $= Ag^{24} Sb^2 S^{15} = 12 Ag^2 S + Sb^2 S^3$.

Ordnet man die Silbererze (gediegen Silber und Amalgam ausgenommen), nach dem Maximum ihres procentischen Silbergehaltes, und lässt jene seltenen, nur von einem Fundort bekannten ausser Acht, so erhält man folgende Reihe:

Antimonsilber	94 bis 64
Silberglanz	87
Polybasit	72 bis 64
Sprödglaserz	68
Rothgültig, lichtes	65
Rothgültig, dunkles	60
Miargyrit	36
Sternbergit	35
Fahlerz	31
Schilfglaserz	23

Kleine Mengen Silber sind in folgenden Erzen (Schwefelverbindungen) enthalten: Bleiglanz, Digenit, Kupferwismuthglanz, Skleroklas, Jordanit, Binnit, Jamesonit, Dufrenoysit, Rionit, Enargit, Rivotit und

wahrscheinlich in noch manchen anderen (Zinkblende, Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz, Bournonit etc.).

Selen- und tellurhaltige Silberze sind Seltenheiten und kommen in metallurgischer Hinsicht kaum in Betracht.

Haloidsalze des Silbers. Hierher gehören:

Silberhornerz, das natürliche Chlorsilber = 75,26 Proc. Silber.

In Peru, bei Huantajaya, soll eine Mischung von 89 Proc. Na Cl und 11 Proc. Ag Cl als Mineral vorkommen. Eine von Percy untersuchte Probe bestand in der That aus beiden Chloriden.

In der Provinz Atacama, in den Gruben von Caracoles, fand Domeyko ein Silberhornerz, welches 2,8 Proc. Quecksilberchlorür enthält.

Bromsilber (Bromargyrit), Ag Br = 57,45 Proc. Silber.

Als Embolith sind Mischungen m Ag Cl + n Ag Br bekannt, deren Silbergehalt 60 bis 70 Proc. beträgt.

Jodsilber (Jodargyrit), Ag J = 45,96 Proc. Silber. — Jodobromit von Ems ist eine Mischung = 5 Ag Cl + 5 Ag Br + 3 Ag J.

Bei Chañarcillo findet sich nach Domeyko eine Mischung = 2 Ag J + $Hg^2 J^2$, welche Tocornalit genannt wurde.

Bezeichnung und Werthangabe der Silbererze in Amerika.

In Südamerika ist eine eigenthümliche Bezeichnung der Silbererze Seitens der Berg- und Hüttenleute im Gebrauch, welche in Hinsicht auf die Amalgamation eine Erwähnung verdient.

Unter „warmen Erzen" (*metales calidos*) versteht man solche, die gediegen Silber, Amalgam oder Silberhaloidsalze enthalten und für die Amalgamation an sich geeignet sind. Dagegen heissen „kalte Erze" (*metales frios*) die geschwefelten, welche eine Röstung oder die Behandlung mit Magistral erfordern.

Andererseits nennt man *negros* diejenigen Erze, welche das Silber als Schwefelsilber für sich oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen enthalten und die in den tieferen Bauen, z. B. in Mexico, fast allein vorkommen, während man *colorados* jene oberen secundären, oft von Eisenoxyd rothgefärbten Bildungen nennt, die Chlor- und Bromsilber enthalten.

In Nordamerika drückt man den Metallgehalt der Erze nicht durch die Procente, sondern durch ihren Werth in Dollars (Gold) pro Tonne (1000 Kilo) aus, wobei zum Grunde liegt:

1 Unze Gold = 20,67 Doll.,
1 „ Silber = 1,2929 „ .

326,7 Unzen in der Tonne entsprechen 1 Proc.; 1 Unze = 0,00306 Proc.

Das Silberprobiren.

Eine ausführliche Beschreibung der Art, wie Silberproben gemacht werden, d. h. wie man die Menge des Silbers in einem natürlichen oder Kunstproducte ermittelt, erscheint in einem metallurgischen Werke nicht nothwendig, da die docimastische Praxis aus Büchern nicht erlangt werden kann, und unsere Literatur überdies besondere Werke über Probirkunst besitzt, wie z. B.

Bodemann, Anleitung zur berg- und hüttenmännischen Probirkunst. Clausthal 1845.

Berthier, Traité des essais par la voie sèche. Paris 1834. Deutsch bearbeitet u. d. T.: Kersten, Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie. Leipzig 1835.

Chaudet, L'art de l'Essayeur. Paris 1835.

Plattner, Die Probirkunst mit dem Löthrohr; 5. Auflage von Th. Richter. Leipzig 1878.

Ausserdem findet sich das Silberprobiren in den grösseren metallurgischen Werken, z. B. von Karsten oder Kerl beschrieben.

Die älteren Schriften von Agricola, Lazarus Erker, Schlüter, Cramer, Gellert, Vauquelin, Hollunder u. A. haben nur noch ein historisches Interesse [1]).

Gegenstand der Silberprobe sind alle Mineralien und Mineralgemenge, welche Silber enthalten; ferner Hüttenproducte, wie Schlacken, Steine, Speisen, Werkblei, Kupfer, Glätte, Rückstände und Abfälle von Arbeiten mit edlen Metallen. Ferner silberhaltige Legirungen, wie Barrensilber, Münzen, Silbergeräthe, in denen das Silber nur mit anderen Metallen vereinigt ist.

Die Silberprobe wird entweder auf trocknem oder auf nassem Wege ausgeführt. Jene, seit alter Zeit üblich, ist in fast allen Fällen anwendbar und besteht in einer Behandlung der Substanz mit Blei, wobei man alles Silber mit diesem Metall zu legiren sucht und die Legirung auf der Kapelle abtreibt, nach denselben Grundsätzen, welche für die Treibarbeit im Grossen gelten. Nur für gewisse Fälle, bei silberreicheren Legirungen insbesondere, wendet man die durch Gay-Lussac eingeführte volumetrische Silberprobe auf nassem Wege an, bei welcher die salpetersaure Auflösung der Substanz mit einer solchen von Chlornatrium, deren Gehalt genau bekannt ist, so lange versetzt wird, als Chlorsilber niederfällt, und aus dem dazu verbrauchten Volum der Lösung der Silbergehalt berechnet wird.

---

[1]) Bei der Bearbeitung dieses Abschnittes ist das Original nur auszugsweise benutzt, da es auch für uns von Interesse ist, die in England üblichen Probirmethoden kennen zu lernen. Eine vollständige Wiedergabe des ursprünglichen Textes schien für deutsche Leser nicht geboten.

Die Silberprobe auf trocknem Wege (Cupellation).

Entweder wird die Substanz direct mit Blei zusammengeschmolzen, oder sie bedarf einer vorgängigen Behandlung (Röstung etc.).

Das Probiren von Erzen und Hüttenproducten. Das Folgende nimmt besonderen Bezug auf die Methoden, welche Percy in dem Laboratorium der Royal School of Mines in London anwendet, und verdient aus diesem Grunde die Aufmerksamkeit deutscher Leser.

Die Oefen, deren man sich bedient, sind Windöfen und Muffelöfen; die Muffeln sind aus feuerfestem Thon gefertigt, gleich den Schmelztiegeln (Cornische Tiegel), deren man wohl auch gusseiserne benutzt. Röstschalen, Kapellen und mancherlei sonstige Geräthschaften sind wie bei uns im Gebrauch. Dasselbe gilt vom Probirblei und den sonstigen Zuschlägen und Flussmitteln. Auch benutzt man drei Wagen, deren feinste, die Kornwage, zur Wägung der Gold- und Silberreguli. Was die Gewichte anbelangt, so war früher bei uns bekanntlich ein besonderes Probirgewicht im Gebrauch. So lange die alten Civilgewichte existirten (1 Centner = 100 Pfund, 1 Pfund = 32 Loth, 1 Loth = 4 Quentchen), war 1 Probircentner = 1 Quentchen und wurde in 100 Probirpfund à $^1/_{100}$ Quentchen getheilt. Seit 1843 trat mit der Aenderung des Civilgewichts in Sachsen auch eine solche des Probirgewichts ein. Denn, da nun 1 Centner (50 Kilogramm) = 100 Pfund, 1 Pfund = 100 Pfundtheile wurde, nahm man als Probircentner 0,75 Pfundtheile Civilgewicht (3,75 g), theilte ihn in 10 000 Pfdthle. und benutzte als kleinstes Gewicht 0,0000375 Pfdthle. Civilgewicht (= 0,0001875 g). Für Nässproben war aber der Probircentner 20 Mal so gross, also 15 Pfdthle. (75 g), und das Auswiegen ging bis zu $^1/_2$ Pfdthl. = 0,075 Pfdthle. Civilgewicht.

Seit Einführung des Decimalgewichts in Deutschland haben diese alten Probirgewichte keine Bedeutung mehr.

In England, wo man sich dieser Neuerung jedoch noch hartnäckig widersetzt, rechnet man nach Pfunden, Unzen und Grän. Ein Pfund (*pound*) = 453,68 g hat 16 Unzen; eine Unze (*ounce*) = 28,355 g wird in 360 Grän (*grains*) getheilt, so dass 1 Grän = 0,0787 g und 1 g fast = 12,7 Grän ist.

Um die Rechnung zu erleichtern, drückt der Probirer das Gewicht des Silberkorns in der Art aus, dass dadurch der Silbergehalt der Probe (des Erzes) sogleich bezeichnet ist. In England und Australien wird die Silbermenge in Ounces, Pennyweights und Grains (Troy) angegeben, bezogen auf die Tonne (Erz) von 2240 Pounds (Avoir du poids). In den Vereinigten Staaten und Canada wird die Silbermenge bezogen auf den Silberwerth in Dollars in einer Tonne von 2000 Pounds.

Gewöhnlich giebt man an, wie viel Unzen Silber in der Tonne Erz enthalten sind. In vorliegender Bearbeitung ist jede solche Angabe auf den entsprechenden Procentgehalt reducirt, und zwar unter der Annahme: 1 Tonne = 1000 Kilo; 1 Unze = 28,355 g. Danach ist folgende Tabelle entworfen, welche, wenn 100 Grän Erz zur Probe gewählt wurden, das Gewicht des Silbers in Gräns, d. h. den Silbergehalt in Procenten, und die Unzen Silber in der Tonne angiebt.

Silbergewicht in Grän = Silbergehalt in Procenten	Unzen Silber in der Tonne
0,00306	1
0,00612	2
0,03061	10
0,06122	20
0,09183	30
0,15305	50
0,30612	100
1,53060	500
3,06122	1 000
30,61225	10 000

Ein Silbergehalt von 1 Proc. entspricht also 326,7 Unzen Silber in der Tonne Erz.

In den englischen Probirlaboratorien bedient man sich solcher Gewichte, welche die Unzen Silber in der Tonne ausdrücken und auf denen der betreffende Gehalt angegeben ist; die Reiter stellen 10 Unzen dar und der Wagebalken ist in Hundertel getheilt, so dass man bis $^1/_{10}$ Unze per Tonne auswiegen kann, wenn 100 Grän zur Probe genommen sind.

Das Probenehmen, Zerkleinern, Trocknen bedarf keiner Erläuterung. Die weitere Behandlung ist in der Regel das Ansieden oder Verschlacken, durch welches das Silber vollständig in das (zugesetzte) Blei geführt wird, und welche unter der Muffel vorgenommen wird. Sie unterscheidet sich in der Ausführung in Nichts von dem bei uns üblichen Verfahren.

Auch das Tiegelschmelzen, welches in Deutschland nur bei geringen Silbergehalten benutzt wird und wobei Glätte und Flussmittel, auch Kohle verwendet werden, ist in England im Gebrauch. Percy schreibt Mennige, Borax, Soda und Kohle vor. Silberhaltige Kupfererze und Steine verlangen für 1 Thl. Kupfer 16 Thle. Blei. Wendet man rohes Erz an, so setzt man Quarzsand hinzu; bei geröstetem Soda und Borax, bei Fahlerz Soda und Salpeter.

Als specielles Beispiel giebt Percy das Verfahren beim Silberprobiren in Nordwales nach den Mittheilungen von Allan Dick an.

Das Probiren von Silberbarren, Münzen und Silberwaaren. In Betreff der hierbei angewandten Gewichte ist daran zu erinnern, dass

bei uns die Einheit früher die Mark war, eine veränderliche Grösse, dem halben Pfund des Landesgewichts entsprechend, dass sie für Silber in 16 Loth oder 288 Grän, für Gold in 24 Karat oder 288 Grän getheilt wurde, jetzt aber glücklicher Weise durch das allgemein eingeführte Decimalgewicht beseitigt ist.

In England variirt das Probirpfund für Gold und Silber, je nach der Praxis der Einzelnen, zwischen 5 und 16 Grän, und ist in Decimaltheile getheilt. Die für den Handel bestimmten Goldproben werden indess auch häufig auf das alte System der Carats, Carat-grains, Eighths und Excess-grains bezogen, die in folgender Relation stehen.

				Exsess-grains	Decimal-Aequiv.
			Eighths	1	0,1736
		Carat-grains	1	7,5	1,3021
	Carats	1	8	60	10,416
Probirpfund	1	4	32	240	41,6
1	24	96	768	5670	1000,0

Bei Silberproben verlangt man im Handel die Angabe in Unzen, Penny-weights und Excess-grains, wobei das Probirpfund gewöhnlich in 12 Grains getheilt wird. Die Werthe der Theile stellt folgendes Schema dar:

			Excess-grains	Decimal-Aequiv.
		Penny-weights	1	0,1736
	Ounces	1	24	4,16
Probirpfund	1	20	480	83,3
1	12	240	5760	1000,0

In England wird der Gold- und Silbergehalt von Barren und Güssen auf die gesetzlichen Normalgehalte für Münzen und Silberwaaren (*coin-and-plate standards*) bezogen. Goldmünzen enthalten in 24 Thln. 22 Thle. Gold (91,666 Proc.) und diese Theile heissen Karate, deren eines bei Gold = 4 Grän ist, während 1 Grän noch in Achtel zerfällt. Der Standard für Silbermünzen und Waaren besteht aus 11 Ounces und 2 Deots Silber in dem Pfund = 12 Ounces Troy (373,25 g). Die conventionellen Ausdrücke „*betterness*“ und „*worseness*“ drücken aus, wie viel Gold in Carats, Grains und Eighths und wieviel Silber in Ounces und Pennyweights die Barren mehr oder weniger enthalten als der gesetzliche Standard, dessen Münzwerth bekannt ist.

Bezogen auf die auf dem Continent allgemein übliche Angabe des Gold- und Silbergehalts in Tausendtheilen (Zehntelprocenten) sind die angeführten gesetzlichen Standards durch die Zahlen 916,66 für Gold und 925 für Silber zu verwandeln.

Percy beschreibt genau den Probirofen in der königlichen Münze, eine Modification desselben, die in Japan jetzt eingeführt ist, und einen Gasofen zu gleichem Zweck, die Walzen und die Scheideapparate (*parting apparatus*) für die Behandlung der „Cornets“ mit Salpetersäure. Die Operationeu, namentlich das Ansieden mit Blei, zeigen keine wesentliche Verschiedenheit von den bei uns gebräuchlichen.

Die Silberprobe auf nassem Wege.

Sie datirt aus dem Jahre 1829, als die französische Regierung eine Commission ernannte, um alle Punkte des Gold- und Silberprobirens genau zu untersuchen, und Gay-Lussac, ein Mitglied dieser Commission, sich dahin aussprach: „Es lässt sich nicht leugnen, dass eine Operation (die Methode des Cupellirens), welche höchstens 15 Minuten erfordert, elegant und einfach ist; doch können ihre Resultate nicht mit unbedingtem Vertrauen angenommen werden.“ Er selbst schlug die volumetrische Bestimmung des Silbers vor und schrieb die *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide.* Sein Verfahren, bei welchem das Volum der Normal-Kochsalzlösung bestimmt wird, ist bei uns allbekannt durch eine besondere Schrift:

Gay-Lussac, Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Aus dem Französischen übersetzt von Justus Liebig. Braunschweig 1833.

Ferner ist es in vielen deutschen Werken über Probirkunst und analytische Chemie beschrieben. Percy schildert es ausführlich, sowie Verbesserungen, welche man in England angebracht hat.

In dem Abschnitt über Silberprobiren finden sich ausserdem noch folgende Mittheilungen, welche hier namhaft gemacht werden:

Die Silberbestimmung durch Wägen des gefällten Chlorsilbers, also das gewöhnliche analytische Verfahren, wurde von Dodd in Calcutta für Münzzwecke eingeführt [1]).

Sie Silberprobe durch Jodkalium und Stärkemehl, von Pisani [2]), von Field [3]) und von Vogel [4]) empfohlen.

Die Silberprobe durch Schwefelcyankalium (-ammonium) von Volhard [5]).

Die chinesische Silberprobe nach Tookey, früher Probirer der Münze von Hongkong.

Die Silbereinfuhr in England und die Vorsichtsmaassregeln bei seinem Ankauf. Dieser Abschnitt rührt von Johnson, Matthey u. Co. her und ist auch für uns von Interesse.

Silberbarren werden aus Amerika in England eingeführt, die aus Nevada, Californien etc. in rectangulärer Form, 28,3 bis 42,5 kg in Gewicht, häufig goldhaltig (*doré*) sind, in welchem Falle der Goldgehalt $^1/_3$ des Gewichts selten übersteigt. Jede trägt gewöhnlich ihr Gewicht, die Probe, den Namen des Probirers und den Werth in Dollars an sich.

Das Metall wird in diesem Zustande verkauft, es sei denn, dass es geringhaltig wäre, in welchem Falle es Seitens der Bank umgeschmolzen wird. Sehr viel Silber kommt aus Mexico in Gestalt geprägter Dollars und wird meist in dieser für den chinesischen Markt verkauft, wo die Dollars in Umlauf sind. Manche solcher mexicanischen Dollars sind so goldreich, dass sie die Scheidung lohnen, und solche tragen besondere Zeichen, welche die Münze in Mexico als die Prägestätte angeben. Eine andere Form eingeführten Silbers ist die Plata piña aus Chile und Peru, gewöhnlich in cylindrischen oder polygonalen Massen, wie sie bei dem Ausglühen des Amalgams erhalten werden. Sie werden in England stets umgeschmolzen, wobei sie 2 bis 10 Proc. verlieren, sind dann aber meist 999 fein, enthalten auch oft Gold. Oefter findet man in ihnen betrügerischer Weise eingesteckte Eisenstücke.

Auch südamerikanische Münzen, Sols, bolivianische Dollars kommen vor, doch sind Barren von 57 bis 85 kg überwiegend, gewöhnlich halbcylindrisch und dann fein, oder rectangulär, 950 bis 990 fein und sehr hart. Diese harten Barren enthalten etwas Schwefel, Antimon und Arsen. Bis 1875 wurden sie immer bei ihrer Ankunft geschmolzen und dann raffinirt, was jetzt nicht mehr geschieht, so dass bei ihrem Kauf ein gewisses Risico bleibt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei der jetzigen Art des Verkaufs von Silberbarren grosse Vorsicht Seitens des Käufers nöthig ist.

---

[1]) Busteed im Journ. Asiat. Soc. Bengal 1870, Vol. 39. [2]) Ann. Mines 10, 83 (1856). [3]) Chem. News 2, 17 (1860). [4]) Pogg. Ann. 124, 347 (1865). [5]) J. f. prakt. Chem. (2) 9, 217.

Gold.

Au = 196.

Das Gold krystallisirt, gleich dem Silber, in den Formen des regulären Systems. Beobachtet wurden das Oktaëder, der Würfel, das Granatoëder, die Leucitoide $a : a : \frac{1}{3} a$ und $\frac{1}{2} a$, der Pyramidenwürfel $a : 2 a : \infty a$ und andere Flächen, sowie mehrere Achtundvierzigflächner, wie z. B. $a : \frac{1}{2} a : \frac{1}{4} a$. An Krystallen aus Siebenbürgen herrscht meist der Würfel, an uralischen und brasilianischen das Granatoëder. Auch Zwillinge verschiedener Art kommen vor.

Die gelbe Farbe zeichnet das Gold aus; sie ist bei dem natürlichen Gold um so blasser, je mehr Silber dasselbe enthält. Ausser dieser Körperfarbe besitzt es in feiner Vertheilung noch eine grüne, blaue und rothe Farbe. Ein dünnes Goldblatt ist mit grüner Farbe durchsichtig [1]); durch Oxalsäure reducirt erscheint es in durchgehendem Licht blau, und im Rubinglas, im Goldpurpur, auf der Epidermis reducirt, oder als abgenutzte Porcellanvergoldung sieht es purpurroth aus.

Seine ausserordentliche Dehnbarkeit beweist das Blattgold.

Die lineare Ausdehnung beim Erwärmen von 0 bis 100° ist nach Calvert und Johnson = 0,001374. Matthiessen fand, dass die

	lineare	cubische
	Ausdehnung	
bei 0°	= 1	1
bei 100°	= 1,00148	1,0044

ist. Nach Fizeau ist der Ausdehnungscoefficient des zuvor geschmolzenen Goldes für 1° = 0,00001443, und für das Temperaturintervall 0 bis 100° = 0,001451.

Das Volumgewicht des reinen Goldes ist nach Matthiessen:

19,261 bei 10°		
19,264 „ 12,8°	im Mittel 19,265 bei 12,8°.	
19,269 „ 15,5°		

---

1) Nach Quincke bei einer Dicke von 0,00016 mm.

Die meisten Bestimmungen verdanken wir G. Rose. Temperatur = 17,4°.

19,2985 geschmolzen,
19,3282 dasselbe, gepresst,
19,3022 dasselbe, umgeschmolzen,
19,3369 dieses, gepresst,
19,3189 durch Oxalsäure gefällt und geschmolzen,
19,3347 dieses gepresst.

Höhere Werthe ergaben sich für das durch Eisenvitriol gefällte, nämlich 19,55 bis 19,838, doch sind Bestimmungen dieser Art stets zu hoch.

Der Schmelzpunkt wird bei 1037° (Becquerel) oder 1240° (Riemsdyk) angegeben. Dabei dehnt es sich aus.

Sein Wärmeleitungsvermögen soll, das des Silbers = 100 gesetzt, nach Despretz 103, nach Calvert und Johnson 98 sein, ist aber nach G. Wiedemann und Franz nur = 60.

Seine specifische Wärme ist:

0,0298 nach Dulong und Petit,
0,03244 nach Regnault.

Sein Leitungsvermögen für Elektricität ist nach Matthiessen bei 21,8° = 73, wenn das des Silbers bei 0° = 100 ist.

Es löst sich in allen Flüssigkeiten auf, welche freies Chlor enthalten, daher in dem sogenannten Königswasser oder Goldscheidewasser, einem Gemisch aus Chlorwasserstoff- und Salpetersäure.

Von ätzenden Alkalien wird es weder auf nassem noch trocknem Wege angegriffen.

Goldoxyde.

Sie sind noch nicht genügend untersucht; man weiss nur, dass es ein Goldoxydul, Au^2O, und ein Goldoxyd, Au^2O^3, giebt, welches sich wie das Anhydrid einer Säure verhält.

Schwefelgold.

Gold verbindet sich auf trocknem Wege nicht mit Schwefel. Schwefelwasserstoff fällt aus Goldlösungen braunschwarzes Schwefelgold, welches beim Erhitzen sich zersetzt. Es ist das Anhydrid einer Sulfosäure und löst sich in Schwefelalkalien auf, wobei ein Schwefelsalz entsteht, weshalb Gold durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Schwefel eine solche lösliche Verbindung liefert.

Chlorgold.

Durch Erhitzen von Blattgold in Chlor entsteht krystallinisches Goldchlorid, $AuCl^3$. Beim Abdampfen einer Lösung von Gold in

Königwasser, welche gelbroth gefärbt ist, krystallisirt ein Hydrat, $AuCl^3 + 2$ aq. Bei Zusatz von Chlornatrium erhält man Krystalle von Natriumgoldchlorid, $(NaCl + AuCl^3) + 2$ aq.

Wird Goldchlorid vorsichtig erhitzt, so bleibt gelbes Goldchlorür, AuCl, welches durch Wasser in Goldchlorid und Gold zerfällt.

Die Lösung von Goldchlorid wird durch viele Körper reducirt unter Abscheidung metallischen Goldes. So z. B. durch Eisenoxydulsalze, schweflige, salpetrige, phosphorige und unterphosphorige Säure, durch viele Metalle, durch Oxalsäure und viele andere organische Verbindungen.

Um reines Gold darzustellen fällt man es aus seiner Lösung durch Eisenvitriol.

Goldlegirungen.

Goldamalgam. Gold löst sich sehr leicht in Quecksilber; es ist ein krystallinisches $AuHg^4$, V. G. = 15,412, ein in vierseitigen Prismen krystallisirtes Au^4Hg, welches von Salpetersäure nicht angegriffen wird, und ein in Californien (Mariposa) gefundenes Au^2Hg^3 bekannt, welches viergliedrig krystallisirt, und dessen V. G. 15,47 ist.

Zinn-Gold. Durch Zusammenschmelzen entstehen Legirungen, $AuSn^n$, welche, wenn $n = 5$ bis 9 ist, leicht in viergliedrigen Krystallen, isomorph dem Zinn selbst, erhalten werden können.

Silber-Gold. Isomorphe Mischungen beider bilden das gediegene Gold, welches oft schön krystallisirt ist, und im Allgemeinen $AgAu^n$ darstellt. Zahlreiche Analysen von gediegenem Gold[1]) von G. Rose, Boussingault und Anderen haben gelehrt, dass der Silbergehalt beträgt im Gold:

Siebenbürgen	14,7	bis	38,7	Proc.
Ural	0,1	„	16,1	„
Californien	1,0	„	21,4	„
Neu-Granada	2,0	„	35,0	„
Australien	3,6	„	9,7	„

Das silberreichste vom Altai und von Vöröspatak enthält 38,4 bis 38,7 Proc. Silber und ist Au^7Ag^8.

Das Volumgewicht der Legirungen ist geringer, als es der Rechnung nach sein würde. Z. B.

Gold von	Silber in Procenten	Volumgewicht	
		gefunden	berechnet
Alex. Andrejewsk	12,07	17,54	18,13
Boruschka	16,15	17,06	17,88
Siränowski	38,38	14,55	15,79

[1]) S. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, 2. Aufl. 2, 7.

Alle durch Zusammenschmelzen erhaltenen Gold-Silberlegirungen sind nach Levol in ihrer Masse homogen. Ihre lineare und cubische Ausdehnung durch Wärme hat Matthiessen untersucht.

Gold-Kupfer. Auch diese Legirungen sind homogen. Ihre Dichte ermittelte Roberts.

Golderze.

Das einzige Golderz ist das gediegene Gold, dessen ursprüngliche Lagerstätte die Quarzgänge der älteren Gesteine, der krystallinischen Schiefer sind, oder, wie in Siebenbürgen, mannigfache Gesteine, z. B. ein jüngerer Porphyr. Allein ein grosser Theil ist durch Zerstörung des Gesteins in die Goldalluvionen (Goldseifen) geführt, und wird durch Verwaschen des goldhaltigen sandigen und thonigen Erdreichs gewonnen, überhaupt ist die Verbreitung des Goldes eine sehr grosse, wie schon bei Gelegenheit des Silbers erwähnt wurde. Oft scheint es in Eisenkies feinzertheilt enthalten zu sein, und findet sich mitunter in dem durch Verwitterung entstandenen Brauneisenerz. Gahn behauptete schon, jeder Eisenkies enthalte wenigstens eine Spur Gold. Wenn solche Kiese durch Wascharbeiten Gold geliefert haben, so ergeben die Rückstände nach längerem Liegen in Folge fortschreitender Verwitterung bei abermaligem Waschen neue Mengen [1]).

Selten sind diejenigen Erze, in welchen sich Gold in chemischer Verbindung befindet. Hierher gehören besonders gewisse Tellurerze, z. B. Tellurgoldsilber (Calaverit, Petzit, Krennerit, Schrifterz) mit 3 bis 40 Proc. Gold; Weisstellur, worin auch Antimon und Blei, mit 24 bis 30 Proc. Gold; Blättererz, welches Schwefel, Blei, Tellur, Gold (Antimon) und zwar 6 bis 9 Proc. Gold enthält.

In Brasilien, Guiana und Mexico sollen Palladiumgold, Rhodiumgold und eine Legirung mit Platin, Silber und Kupfer vorkommen.

Das Goldprobiren.

In Folge der beständigen Gegenwart des Silbers in Golderzen, Hüttenproducten, Legirungen verfährt man wie bei der Silberprobe und scheidet beide Metalle durch Salpetersäure. Das Nähere ergeben die docimastischen Werke (Bodemann u. A.).

Handelt es sich um die Bestimmung kleiner Goldmengen in Goldsand, Abbränden von Arsenikerzen, so empfiehlt sich die Extraction des feuchten Materials durch gasförmiges Chlor oder Chlorwasser. Dieser Methode habe ich mich zur Bestimmung des Goldes in den Abbränden von Reichenstein bedient, welche 1 Thl. Gold in 27 000 bis 42 000 Thln.

---

[1]) G. vom Rath, Ueber das Gold. Sammlung wissenschaftlicher Vorträge von Virchow und Holzendorff. 14. Serie.

enthalten. Nach Auslaugen und Entfernen des freien Chlors wird der durch Abdampfen concentrirte Auszug durch Eisenvitriol oder Quecksilber gefällt.

Reine Silberhüttenprocesse.

Wir bezeichnen so diejenigen Arten der Silbergewinnung, bei welchen im Wesentlichen kein anderes Metall in Frage kommt. Sie sind im Allgemeinen von zweifacher Art:

I. Schmelzprocesse, deren Material überwiegend aus gediegenem Silber besteht. Da dieses jedoch von Silberglanz und anderen Schwefelmetallen begleitet ist, so erhält man Nebenproducte (Steine, Schlacken), welche auf Silber verhüttet werden müssen, und mitunter Zusätze von Blei erfordern, um das Silber im Werkblei zu sammeln, welches sodann der Treibarbeit unterliegt.

II. Die Amalgamation. Dieser eigenthümliche Process nimmt auf kein anderes Metall Rücksicht, und ist nur da anwendbar, wo neben den Silbererzen keine wesentlichen Mengen von Blei- oder Kupfererzen vorkommen. Durch ihn werden die grössten Mengen Silber gewonnen.

I. Schmelzprocesse.

Als Beispiel mögen Kongsberg und die Wyandottewerke dienen.

Die Silbergewinnung zu Kongsberg in Norwegen.

Kongsberg, das bedeutendste Silberbergwerk im nördlichen Europa, liefert ein passendes Beispiel der Verhüttung solcher Silbererze, unter welchen gediegen Silber das herrschende ist, wie denn jeder Mineralog die schönen Krystalle desselben kennt, welche von dort stammen.

Nach den Mittheilungen von P. Blom[1]) fand ein Bauer, Jacob Christofferson Grosvold, im Jahre 1623 im Kirchspiel Sandsvaer einen reichen Silbergang, und es wurde diese Stelle heimlich ausgebeutet, bis der Statthalter mit einem Verbot dagegen einschritt. Der Bergbau begann nun sogleich; es wurden mehrere Gänge entdeckt und mit verschiedenem Erfolg abgebaut. König Christian IV. reiste nach Norwegen, besuchte die Anbrüche und beschloss 1624 den Bau der Bergstadt Kongsberg. Sächsische Bergleute wurden verschrieben und die Stadt stieg rasch empor. Eine königliche Verordnung von 1632, welche Privaten erlaubte, überall Bergwerke anzulegen, schloss das Kirchspiel Sandsvaer hiervon aus. Anfangs für Rechnung des Königs betrieben, wurden die Gruben schon 1627 einer privilegirten Gewerkschaft über-

---

[1]) Das Königreich Norwegen. Leipzig 1843.

geben, welche für das Inventar 3000 Rthlr. bezahlte und den Zehnten zu entrichten hatte. Von den 32 Kuxen behielt sich der König vier vor. Bis zum 6. April 1628 hatte Kongsberg 7547 Mark Silber geliefert. Dieser günstige Erfolg beruhte zum Theil auf der leichten Förderung der Erze, allein der Gehalt derselben nahm so bedeutend ab, dass man 1660 das Werk aufgeben wollte. Da eine Untersuchung den Verfall in dem nicht regelrechten bergmännischen Betrieb der Gruben erblickte, kaufte der König 1661 die Kuxe der Gewerkschaft für 24 000 Rthlr. zurück.

Von 1661 bis 1665 gab Kongsberg gute Ausbeute und hatte einen Ueberschuss von 69 425$^1/_2$ Rthlr., allein schon 1668 erforderte es eine Zubusse von 20 042 Rthlrn. Der Berghauptmann Bulche und der Oberbergmeister Barth wurden nach Kopenhagen berufen, wo es dem Letzteren darzuthun gelang, dass Jener durch schlechte Administration dem Werke einen Verlust von 75 725 Rthlr., wovon 43 820 Rthlr. durch einen fehlerhaften Hüttenprocess, verursacht habe. Bulche wurde seines Amtes entsetzt und sein Eigenthum confiscirt, die Administration dem Oberbergmeister Barth unter Aufsicht des Statthalters Gyldenlöwe anvertraut. Allein es ging unter ihm nicht viel besser, die Anbrüche waren wenig ergiebig, und die Schulden des Werkes betrugen 1673 schon 50 173 Rthlr. König Christian V. liess daher 1670 Kongsberg Privatpersonen anbieten und verkaufte es in Ermangelung von Angeboten 1673 an den Etatsrath Heinrich Möller für 40 559 Rthlr., obwohl aus den Papieren desselben eine Kaufsumme von 119 146 Rthlrn. sich ergiebt. Möller baute bis 1683, gerieth aber in Concurs, und seine Gläubiger bemächtigten sich des gewonnenen Metalls. Da der König das Werk wieder übernommen hatte, weil sich kein Käufer fand, wurde 1685 H. von Schlaubusch vom hannöverschen Harz als Berghauptmann berufen, welcher sich der Bauten, Maschinen und Wasserleitungen erfolgreich annahm, allein wegen seines Hochmuths, schlechter Oekonomie und unregelmässiger Lohnzahlungen einen Arbeiteraufstand erregte, der durch eine Garnison gedämpft werden musste. Obwohl Kongsberg von 1683 bis 1693 Zubusse erforderte, hob es sich durch reiche Anbrüche in der Segen-Gottes-Grube, ergab sogar Ueberschüsse, wenngleich 1699 wieder 12 766 Rthlr. Schulden vorhanden waren. Seitdem lag die Verwaltung in den Händen einer Commission, welche trotz mancher Aenderungen zu Unzufriedenheit Anlass gab, so dass 1710 der chursächsische Bergrath Chr. D. Vitzthum von Eickstädt zur Untersuchung des Werkes und der Verwaltung berufen wurde.

Das erste Viertel des 18. Jahrhunderts war für Kongsberg im Ganzen befriedigend. Von 1704 bis 1714 betrug der Ueberschuss 320 000 Rthlr., 1717 war er 138 282 und 1718 101 162 Rthlr. Von 1716 bis 1723 betrug der jährliche Ueberschuss 42 000 Rthlr. Von 1724 an hörte ein solcher jedoch wieder auf; 1725 bis 1728 gab die Staatscasse einen Zuschuss von 124 348 Rthlr., und dennoch blieben 82 761 Rthlr. Schulden.

Trotz einer Untersuchungscommission, Absetzung von Beamten und Erlass eines neuen Reglements nahm der Ertrag immer mehr ab, und Arbeiterunruhen mussten gewaltsam unterdrückt werden. Ein öffentliches Ausgebot unter Christian VI. blieb ohne Erfolg, und die Zubusse hatte sich von 1724 bis 1732 auf 562 685 Rthlr. belaufen.

Nun trat wieder eine glückliche Periode ein; schon 1733 war der Ueberschuss 33 662 Rthlr., und in 15 Jahren 701 333 Rthlr. In jenem Jahre wurde J. A. Stuckenbrok aus Deutschland berufen und 1738 zum Berghauptmann ernannt, in welcher Stellung er sich trotz vieler Kabalen durch Kenntnisse, Kraft und Redlichkeit bis zu seinem Tode 1756 erhielt. Die noch heute bestehenden schönen Wasserleitungen sind sein Werk.

Allein schon mit 1747 ging die gute Zeit zu Ende, Verlust und Gewinn wechselten und waren nicht gross, doch betrug 1768 der letztere 54 909 Rthlr. Zehn Jahre früher war M. Holtzen Berghauptmann geworden, unter dessen Verwaltung zwar der Ertrag der Bergwerke ein Maximum erreichte, wie es scheint, jedoch nur in Folge von Raubbau, so dass Holtzen angeklagt und nach Kopenhagen citirt wurde. Sein Tod 1770 entzog ihn dem Richterspruch.

Die Periode 1769 bis 1792 war für Kongsberg eine sehr unglückliche; die Zuschüsse stiegen auf 1 872 185 Rthlr. Leiter des Werkes waren in diesen Zeiten Jörgen Hjorth und Morten Thrane Brünich; 1780 wurden 36 Gruben und Schürfe mit 2132 Arbeitern betrieben. Allmälig ging das Werk seinem Untergange entgegen, so dass durch Rescript von 1804 und 1805 seine Einstellung befohlen wurde. Die Gruben sollten an Privatpersonen überlassen werden, welche das gewonnene Silber gegen einen bestimmten Preis an die Hütte abzuliefern hätten, und man wollte ein Eisenwerk und andere industrielle Anlagen errichten. Für öffentliche Rechnung wurde nur eine Grube mit einer Belegschaft von 50 Mann betrieben, und Private hatten auch nur eine Grube und einige Schürfe übernommen.

Der bekannte Mineralog, Prof. Hausmann in Göttingen, welcher bald darauf Kongsberg besuchte, äussert sich in seinem Reisewerke[1]) über das Auflassen des berühmten Bergwerkes folgendermaassen:

„Ob es aber nicht möglich gewesen sein sollte, dem gänzlichen Verfalle des Bergwerkes durch Beobachtung einer strengeren vernünftigeren Oekonomie, durch Verbesserung der noch sehr unvollkommenen Bergwerkstechnik, durch Einführung einer genaueren Controle, das Aufsuchen neuer Gänge u. s. w. vorzubeugen, darüber darf ich mir kein Urtheil erlauben. Gewiss hätten aber diese Zwecke nur dann erreicht werden können, wenn ein Mann von Kraft, Muth und Beharrlichkeit, ganz Bergmann in Hinsicht auf praktische und theoretische Einsichten, frei von Vorurtheilen und Dünkel, fern von allem Eigennutz, und tief

1) Reise durch Skandinavien, II, 45.

durchdrungen von dem Wunsche der Erhaltung des Bergwerkes, an der Spitze gestanden, und das ganze Personal, bis auf den Untersten hinab, mit seinem Geiste und seinem guten Willen beseelt hätte. War ein solcher Mann nicht zu finden, war das alte Uebel zu tief und zu allgemein eingewurzelt, war das alte ehrwürdige Bergwerk auf keine Weise zu retten — nun, dann hätte man es wenigstens nicht auf solche Weise zu Grunde gehen lassen sollen. Man hat das Werk nicht eingestellt, man hat es verwüstet. Man hat vernichtet, was man vernichten konnte, und das, was nicht zu vernichten war, den diebischen Händen des zu Grunde gerichteten Volkes Preis gegeben."

Natürlich verarmte die Bergstadt, wozu noch eine Feuersbrunst 1810 kam.

Als Norwegen unabhängig von Dänemark geworden war und sich auf dem Reichstage von Eidsvold eine freie Verfassung gegeben hatte, zog Kongsberg das lebhafte Interesse der Volksvertretung auf sich. Eine 1815 niedergesetzte Commission hatte die schwere Aufgabe, die Sachlage zu untersuchen und Vorschläge zu machen. Sie fand die Gruben verlassen, mit Wasser, Steinen und Unrath gefüllt, die Maschinen zerstört; die Unbeständigkeit der Anbrüche machte jede Berechnung unmöglich, nur so viel wusste man, dass beim Kreuzen oder Scharen die Gänge ungemein edel sind. Den Grubenkarten zufolge sollte dies bei zwei Hauptgängen der Armengrube und der Königsgrube (*Christianus Quartus*) in einer gewissen Tiefe eintreten. Darauf hin empfahl man die Wiederaufnahme der ersteren und auch die der Grube Gottes Hülfe in der Noth, welche früher gute Ausbeute geliefert hatte. Demzufolge erging 1816 die Resolution, sämmtliche Gruben und Schürfe sollten wieder für den Staat gemuthet, 12 000 Rthlr., vom Storthing jährlich bewilligt, zum Neubau verwendet und eine neue Direction eingesetzt werden.

Einstweilen beschränkten sich die Arbeiten auf die Armengrube, ohne günstige Resultate zu liefern, wiewohl der Storthing jährliche Zubussen von 20 000 bis 28 000 Rthlr. bewilligte. Erst seit 1830 wurden diese Opfer glänzend belohnt. Man trieb einen Querschlag von der Armengrube nach der Königsgrube, erreichte diese 1829, und fand ihren Gang sehr reich; auch mittelst anderer Querschläge kam man zu gleichen Resultaten. Die Silberproduction stieg im ersten Quartal 1830 auf 1500 Mark Silber, was den Storthing bewog, diese günstige Periode zu einem Verkauf des Werkes zu benutzen. Aber die ausgeschriebenen Auctionen blieben ohne Erfolg, Niemand wollte das Werk für den äusserst geringen Preis von 73 000 Species kaufen.

Inzwischen erwies sich der Gang der Königsgrube mit zunehmender Teufe immer edler, und noch mehr war dies der Fall an den Verbindungsstellen der Querschläge. Hier löste ein einziger Schuss 2050 Mark gediegen Silber los, und so arbeitete man mit 200 Mann weiter, hatte zu Ende 1832 einen Ueberschuss von 15 526 Species, ausserdem noch 16 110 Mark Silber zum Werthe von 149 000 Species und gewann in den ersten

fünf Monaten 1833 14 527 Mark Silber. Der Storthing dachte nicht mehr an Verkauf; es wurde eine Commission erwählt, auf deren Vorschlag 1836 beschlossen ward: Kongsberg soll auch ferner auf Rechnung des Staats betrieben werden, es sollen die bisherigen Gruben weiter betrieben, ältere und ein angefangener Stollen wieder in Angriff genommen und das Ganze mit 360 Mann belegt werden.

In diesem Sinne ist man seitdem verfahren und hat gute Resultate erzielt. Während 1827 die Zubusse wenigstens 80 000 Species betrug, gab 1836 der Ertrag eines einzigen Ganges einen bedeutenden Ueberschuss für das Ganze. Dieser reine Ueberschuss hat 1832 bis 1840 zwischen 140 000 und 416 000 Species jährlich gewechselt; dieses Maximum (416 711) wurde 1834 erreicht, und für das Decennium 1830 bis 1840 betrug er etwa $2^1/_3$ Mill. Species. Wenn man bedenkt, dass dieser Erfolg bei einem Grubenpersonal von 100 bis 113 Mann erreicht ist, wird man zugeben, dass kaum ein anderes gleich ergiebiges Bergwerk besteht.

(Als ich im Jahre 1844 Kongsberg besuchte, fand ich Bergwerk und Hütte unter der Leitung des Directors Böbert (von Harzgerode) in vortrefflichem Zustande, und hatte die Freude, bei Demselben die Bekanntschaft des Stiftsamtmanns Blom zu machen, des Verfassers der zuvor mitgetheilten Geschichte des Kongsberger Bergbaues. Rg.)

Die geognostischen Verhältnisse von Kongsberg wurden zuerst von Hausmann beschrieben. Das herrschende Gestein ist Glimmerschiefer, dann aber treten Thon-, Talk- und Hornblendeschiefer auf. Die Schichten haben ein Streichen von Süden nach Norden und fallen gewöhnlich unter 70° bis 80° nach Osten. In diesen Schiefern treten mächtige Bänke, Fallbänder genannt, auf, in welchen das Gestein mit fein eingesprengten metallischen Mineralien, mit Schwefelmetallen, wie Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Kobaltglanz etc., imprägnirt ist, und in denen ein Silbergehalt nicht fehlt. Die Schichten aller dieser Gesteine sind von zahlreichen, unter sich meist parallelen Gängen durchsetzt, welche von Osten nach Westen streichen, die Gebirgsschichten also im Allgemeinen rechtwinklig schneiden, oft steil einfallen und auf dem Kopfe stehen und nach Kjerulf eine Beziehung zu Gabbrointrusionen haben, welche die Ursache von Schichtenstörungen sind. Die Mächtigkeit dieser Gänge ist sehr ungleich, niemals aber bedeutend. Ein Theil von ihnen ist erzführend und zwar im umgekehrten Verhältniss zu ihrer Mächtigkeit. Jedoch führen sie fast nur innerhalb der Fallbänder edle Geschicke, aber auch diese sehr regellos. Dass mitunter grössere Erzmassen vorkommen, geht schon aus dem geschichtlichen Ueberblick hervor. Forbes sah 1847 in der Grube eine auf mehrere Millionen Species geschätzte Masse gediegenen Silbers.

Die Gangarten sind Kalkspath, Quarz, Flussspath, Schwerspath; auch Zeolithe und Anthracit kommen vor.

Das herrschende Erz ist gediegen Silber, welches hier und da Gold oder Quecksilber zu enthalten scheint (S. 30), doch fand Scheerer letzteres nicht. Daneben Silberglanz, sowie, jedoch untergeordnet, Rothgültig- und Sprödglaserz. Sie werden von relativ geringen Mengen Kupferkies, Magnetkies, Bleiglanz, Zinkblende begleitet.

Die Erze werden mit dem Hammer zerkleinert; durch Handscheidung sondert man die an gediegenem Silber reicheren, bringt den Rest unter Nasspochstempel, worauf man den Schlamm auf Stosserden concentrirt. Das Resultat sind vier Producte:

a) Silber, etwas Silberglanz und Gangart enthaltend; Silbergehalt etwa 75 Proc. Kommt zur Arbeit A.

b) Reicher Schlich; Silbergehalt etwa 0,5 Proc. Kommt zum Steinschmelzen B. 3.

c) Arme Schliche, 0,045 bis 0,06 Proc. Silber enthaltend. Kommen zum Erzschmelzen B. 1.

d) After, weniger als 0,012 Proc. Silber enthaltend. Werden der Fluth übergeben.

Der Schmelzprocess ist ein zweifacher: Das Silberraffiniren und das Erzschmelzen.

A. Das Silberraffiniren.

Diesem Process unterliegt sowohl das gediegene Silber aus den Gruben, als auch das Blicksilber vom Treibherd nach der Behandlung des Werkbleies, welches vom Erzschmelzen stammt.

Das gediegene Silber von den Gruben und das unter den Pochstempeln zurückgebliebene, in Form ausgeplatteter Stücke, werden einmal in jedem Bergmonat (vierzehnmal im Jahr) verarbeitet, wobei die Menge sich ganz nach der gerade vorhandenen richtet.

Man setzt es auf den Raffinirherd mit ein wenig Eisendrehspähnen oder Draht (welche beim Blicksilber fortbleiben), um vorhandenes Schwefelsilber zu zersetzen, und streut 1 bis 1,5 Proc. Bleiglätte darüber. Nach Schluss der Ofenthüren wird das Silber bei Holzfeuer rasch eingeschmolzen und, nachdem es vollkommen flüssig ist, durch Abschäumen von den die Oberfläche bedeckenden Unreinigkeiten befreit, worauf es in Barren gegossen wird.

Ausser dem Barrensilber, welches in die Münze geht, erhält man Schaum, der theils metallisch, theils schlackig aussieht und weiter verhüttet wird. Der einmal im Jahre gesammelte Flugstaub wird dem Erzschmelzen (B 5) beigegeben.

Der Raffinirofen gleicht einem englischen Cupellir- oder Testofen und unterscheidet sich von diesem hauptsächlich nur durch die Art, wie der Herd (Test) gestützt ist. Statt auf festen Eisenträgern zu ruhen, liegt er auf einem kleinen eisernen Gestell oder Wagen, welcher auf Schienen sich bewegt. Hinten ruht er auf einem Paar Zapfen, während

sich vorn eine einfache Vorrichtung befindet, mittelst deren der Test geneigt werden kann, so dass das Silber in die Eingüsse fliesst.

Das Testbett besteht aus einem innigen Gemisch von 5 Thln. kieseligem Kalkstein und 1 Thl. Thon.

Bei der grossen Menge gediegenen Silbers, welche zu einer Arbeit verwendet wird (oft gegen 1000 k), bemerkt man oft, dass Quecksilber[1]) sich an den kälteren Stellen des Ofens verdichtet, und der Gegenwart des Quecksilbers ist es wohl zuzuschreiben, dass der Flugstaub dieser Oefen viel reicher an Silber ist, als der der übrigen.

Im Allgemeinen ist das Silberausbringen = 75 Proc. des eingesetzten; Forbes sah jedoch in einem einzigen Falle 88,78 Proc.

Der Raffinirschaum wird in einem kleinen, etwas über 0,7 m hohen Schachtofen mit Kohlen verschmolzen, und liefert 1. unreines Silber, etwa 80 Proc. haltend, welches zum nächsten Raffiniren kommt; 2. silberhaltigen Stein, welchen man der Schmelzarbeit B. 4 übergiebt, und von welchem jährlich etwa 250 kg fallen; 3. Schlacken mit einem Silbergehalt von 0,06 bis 0,09 Proc., welche man dem Steinschmelzer B. 3 hinzufügt.

B. Die Schmelzarbeit.

Das Material ist wesentlich Gestein und Gangart, in welchen eine kleine Menge Silber (hauptsächlich gediegen) enthalten ist.

In Ermangelung von Blei oder Bleiglanz verschmilzt man das Erz mit Schwefeleisen, um einen silberhaltigen Stein zu bilden, und bedient sich dazu des in der Nähe vorkommenden Eisenkieses und Magnetkieses, in welchen etwas Kupfer, sowie Spuren von Nickel, Kobalt und Arsen enthalten sind. Der Kupfergehalt concentrirt sich allmälig in dem Stein und bedingt eine Verarbeitung der silberhaltigen Kupferproducte.

Zum Schmelzen dienen Schachtöfen, 4,2 m hoch von der Form bis zur Aufgebethür, von der Art, wie sie in Schweden und einigen Gegenden Deutschlands zum Verhütten silberhaltiger Kupfererze gebraucht werden. Sie werden aus Gneis gebaut, und ihre Züge münden in eine Flugstaubkammer. Jeder Ofen bläst mit zwei Formen von 0,025 m Durchmesser an der Rückwand, der Wind wird durch ein von Wasserkraft in Betrieb gesetztes Cylindergebläse geliefert, und seine Pressung beträgt 0,044 m Quecksilber. Früher wandte man einen weit geringeren Druck und heisse Luft an; dies hat man wegen der kupfernen Düsen aufgegeben, dagegen die Windpressung neuerlich mit Vortheil auf 0,127 m gesteigert. Jetzt tritt die Luft mit einer Temperatur von etwa 190° C. ein, welche sie in kupfernen Büchsen annimmt, die der dermalige Leiter des Werkes, Herr Samuelson, in sehr ingeniöser Weise construirt hat.

[1]) S. S. 30.

1. Das Rohsteinschmelzen.

Hierzu gelangen die ärmsten Schliche, welche 0,045 bis 0,06 Proc. Silber enthalten. Sie werden mit Kiesen und mit Schlacken vom Steinconcentriren und dem Bleisteinentsilbern (Nr. 3, 5 und 7) beschickt, die höchstens 0,015 Proc. Silber führen, sowie mit Flugstaub und Ofengekrätz, und zwar in relativen Mengen, welche nach der Natur und dem Gehalt der Erze verschieden sind. Die Regel ist, soviel Kies zuzuschlagen, dass ein Stein entsteht, der höchstens 0,24 Proc. Silber enthält, da Versuche gelehrt haben, dass bei grösserem Silbergehalt reichere Schlacken entstehen.

Jeder Ofen verschmilzt in 24 Stunden 100 kg Beschickung, und zwar verbraucht man 1 Thl. Kohle (Fichtenkohle), um $4^1/_2$ Thle. Beschickung zu schmelzen. Die Producte sind:

a) Rohstein mit 0,18 bis 0,30, im Mittel 0,24 Proc. Silber, welcher geröstet wird (2).

b) Schlacke, mindestens 0,002, meist 0,006 Proc. Silber enthaltend.

c) Flugstaub mit etwa 0,06 Proc., der zur nächsten Arbeit (1) kommt.

Man bemerkt, dass je grösser der Herd des Ofens, um so reiner die Schlacke ist, wahrscheinlich weil bei grösseren Mengen die Sonderung von Stein und Schlacke besser erfolgt. Hat sich der Herd (Sumpf) des Ofens mit Stein gefüllt, so stellt man den Wind ab, und lässt jenen in eine halbkugelige Vertiefung der Hüttensohle fliessen, die etwa 0,76 m Durchmesser und 0,46 m Tiefe hat. Mit Hülfe eingetauchter eiserner Haken hebt man 0,025 m dicke Scheiben ab, um sie leichter zerkleinern zu können. Durch Proben hat sich herausgestellt, dass der unterste zuletzt herausgehobene Antheil, der König, beträchtlich reicher an Silber ist, als die oberen Scheiben, eine Erscheinung, welche Percy auch bei kupfer- oder nickelreichen Steinen unter ähnlichen Umständen beobachtet hat.

2. Das Rösten des Rohsteins.

Die Rohsteinscheiben werden in Stücke von etwa 2,5 ccm zerschlagen und in Stadeln gebracht, deren steinerne Umwallung 3,66 m lang, 2,44 m weit und 1,83 m hoch ist. Man giebt ein Röstbett von Holz und achtet darauf, dass kein Sintern oder Schmelzen stattfindet. Auf diese Art erhält der Rohstein mehrere (5 bis 6) Feuer, bis er in eine etwas poröse schwarze Masse verwandelt ist, welche auf der frischen Bruchfläche kaum noch Metallglanz zeigt. Durch Zwischenwerfen von etwas Kohle sucht man das Brennen des Steines in den letzten Feuern zu befördern.

Während schweflige und Schwefelsäure sich massenhaft entwickeln, bedecken sich die kälteren Stellen der Rösthaufen mit Schwefel, der

häufig Tellur und Selen enthält, und gewöhnlich auch mit einem rothen Anflug von Realgar.

Auch bei dieser Gelegenheit kann man die Erscheinung des Kernröstens deutlich verfolgen; ein centraler Kern ist von einer oxydirten, grösstentheils aus Eisenoxydoxydul bestehenden Schicht locker umgeben, wobei das Kupfer (wahrscheinlich auch das Silber) in jenem sich concentrirt hat.

Viele Stücke des gerösteten Steines sind mit einer glänzenden Haut von Silber bekleidet, die ihre Entstehung wohl dem Einfluss des Wasserdampfs auf Schwefelsilber verdanken.

3. Das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins und die Entsilberung des Concentrationssteins.

Bei diesem Process werden die reicheren Erze, welche nach dem Verwaschen etwa 0,5 Proc. Silber enthalten, mit dem gerösteten Rohstein, dem Flugstaub der weiterhin zu beschreibenden Arbeiten und der kleinen Portion Schlacke verschmolzen, welche von der Verschmelzung des Schaums beim Silberraffiniren stammt (A. 2). Diese Schlacke giebt man nicht mit der Beschickung auf, sondern bringt sie in den Sumpf oder Herd in den flüssigen concentrirten Stein, mit dem sie rasch zusammenschmilzt. Die Oefen sind denen für die Rohsteinarbeit sehr ähnlich, auch die Art des Abstechens ist dieselbe, allein man setzt dem flüssigen Stein behufs seiner Entsilberung Stücke von englischem Blei hinzu, und zwar in dem Verhältniss von 1 Thl. Blei gegen $3^1/_3$ Thle. Stein, d. h. man bedient sich des bei uns, in Ungarn u. s. w. seit lange üblichen „Eintränkens". Nach gehörigem Durcharbeiten mit einem eisernen Stabe sondert sich das Werkblei, dem der grössere Theil des Silbers folgt, unter dem Stein, der in Scheiben abgehoben wird. So erhält man:

a) Werkblei mit etwa 5 Proc. Silber, welches zur Arbeit 4 geht.

b) Reichen Bleistein, $^3/_4$ bis 1 Proc. Silber haltend, welcher zu 5 kommt.

c) Flugstaub, mit 0,3 bis 0,36 Proc. Silber, zu 7 kommend.

d) Schlacken, welche 0,015 Proc. Silber führen, und beim Rohsteinschmelzen (1) Verwendung finden.

e) Sogenannte Bären, regulinische Absätze, Ofensauen, die immer reich an Silber sind (bis 1,5 Proc.) und der Arbeit 5 zufallen.

Bei aller Aehnlichkeit mit dem Rohsteinschmelzen ist doch die Schlacke viel basischer, reich an Eisenoxydul und dadurch geneigt zur Reduction von Eisen, welches jene „Bären" erzeugt, die oft so gross werden und dem Herd so fest anhaften, dass ihre Entfernung viel Mühe macht, und sie öfters den Gang der Arbeiten unterbrechen.

Obgleich das Eintränken oder die Entsilberung durch Blei ausserhalb des Ofens, im Herd, nicht so vollkommen ist, als wenn Blei oder

Bleierze der Beschickung zugeschlagen werden, ist es doch vortheilhafter, weil dabei weit weniger Blei verflüchtigt oder verschlackt wird.

Je höher die Temperatur des Steins beim Eintragen des Bleies, um so besser findet die Entsilberung statt; ist sie sehr niedrig, so tritt sogar reiches Werkblei einen Theil seines Silbers an den Stein ab.

4. Das Abtreiben des Werkbleies.

Das Werkblei der soeben beschriebenen, gleichwie der Arbeiten 5, 7 und 8 wird in gewöhnlichen Treibherden zu Gute gemacht, deren Herd aus 4 Thln. kieselhaltigem Kalk und 1 Thl. Thon besteht und deren Wind erhitzt wird, indem er durch gusseiserne Röhren strömt, welche an den Seiten des Feuerraumes liegen. Zu einem Treiben kommen 3050 bis 3550 kg Werkblei, und die Producte, zu denen oft reichliche Arsenikdämpfe gegen das Ende hin sich gesellen, sind:

a) Blicksilber für A. 1.

b) Glätte, 0,02 Proc. Silber enthaltend, für B. 5.

c) Herd und Flugstaub, mit 0,06 bis 0,09 Proc. Silber, für B. 5.

Der Bleiverlust wird auf 6,5 Proc., d. h. auf 5 Thle. Blei gegen 4 Thle. Silber veranschlagt.

5. Die Entsilberung des reichen Bleisteins.

Man bedient sich hierzu eines niedrigen Schachtofens von 1,2 m Höhe und schmilzt den Stein ohne Weiteres mit Kohlen, indem man ein Drittel oder die Hälfte an Glätte, Herd und Flugstaub (von A.) zuschlägt. Auch setzt man während des Schmelzens nach und nach Stücke jener Bären (B. 3) hinzu und gewinnt:

a) Reiches Werkblei, 2 bis 2,5 Proc. Silber, für B. 4.

b) Flugstaub für B. 3.

c) Schlacken mit etwa 0,01 Proc. Silber, für B. 1.

d) Zweiten Bleistein, 0,375 bis 0,5 Proc. Silber.

Dieser Stein wird sofort wieder aufgegeben und mit einem Drittel bis der Hälfte der genannten bleiischen Zuschläge verschmolzen, wodurch erhalten werden:

a) Aermeres Werkblei, 1 bis 1,25 Proc. Silber, welches neben Blei zum Eintränken dient (S. B. 3).

b) Schlacken mit 0,01 Proc. Silber, für B. 1.

c) Flugstaub für B. 3.

d) Armer Bleistein, für das Stadelrösten (B. 6).

6. Das Rösten des armen Bleisteins.

Derselbe erhält, in Stücke zerbrochen, ganz in der früheren Art in Stadeln vier bis fünf Feuer.

7. Das Verschmelzen und die Entsilberung des gerösteten armen Bleisteins.

Ersteres geschieht in 3,66 m hohen Schachtöfen wie beim Concentrationsstein (B. 3), und liefert:

a) Kupferstein = 0,75 — 1,0 Proc. Silber, für 8.
b) Werkblei = 5 Proc. Silber, für 4.
c) Flugstaub = 0,3 — 0,36 Proc. Silber, für 3.
d) Schlacken = 0,015 Proc. Silber, für 1.

8. Die Entsilberung des Kupfersteins.

Hierzu bedient man sich 1,2 m hoher einförmiger Schachtöfen und verfährt genau wie in 5, so dass die Endproducte sind:

a) Reiches Werkblei = 2,0 — 2,5 Proc. Silber für 4.
b) Armes Werkblei = 1,0 — 1,5 Proc. Silber, welches dem Blei beim Eintränken (3) zugefügt wird.
c) Flugstaub für 3.
d) Schlacken = 0,01 Proc. Silber für 1.
e) Armer Kupferstein.

Dieser letztere wird in Stadeln geröstet und über Schachtöfen auf Schwarzkupfer verschmolzen, welches im Herde in Garkupfer = 0,09 Proc. Silber verwandelt wird. Die kleine Menge Dünnstein, welche neben dem Schwarzkupfer sich bindet, entsilbert man wie den reichen Kupferstein in 8.

Neuerlich hat Samuelson, der Dirigent der Kongsberger Werke, anstatt des Einträukens mit Erfolg versucht, das Kupfer im Treibherd zu oxydiren und eine leichter schmelzbare kupferhaltige Glätte zu bilden, wobei sich ergab, dass 6 Thle. Blei genügen, um 1 Thl. Kupfer in die Glätte zu führen. Diese Glätte wird dann beim Entsilbern des reichen Kupfersteins (B. 8) verwendet, wobei das Kupfer in den Stein geht.

Die Schmelzkosten sind nach Samuelson der Art, dass Erze, welche noch 0,0125 Proc. Silber enthalten, ohne Verlust verhüttet werden können.

Die jährliche Silberproduction überschreitet um ein Geringes das durch die Proben angezeigte Quantum.

Percy bemerkt zu den Kongsberger Schmelzprocessen, dass die oben beschriebene Behandlung der reichen Erze, welche nur ein wenig Schwefelsilber enthalten, mit Eisen und etwas Glätte schon vor 200 Jahren bei wesentlich aus Schwefelsilber bestehenden Erzen üblich gewesen sei und dies auch noch heute in England sei.

Alonzo Barba beschrieb in einem Werke *Arte de los metales, Madrid 1640*, das Verfahren in Bolivia, wo man 1 Thl. der reichen Erze

auf dem Herd eines Flammofens in 2 bis 2,5 Thle. Blei eintränkte. Man sieht jedoch, dass dies die in Deutschland längst ausgeübte und offenbar von hier stammende Arbeit des Eintränkens ist, welche auch in Kongsberg zur Verwendung gelangt [1]).

Die Silbergewinnung auf den Wyandotte-Werken in Michigan.

Bekanntlich haben sich am Lake Superior ausserordentliche Massen von gediegen Kupfer, und daneben auch Partien von gediegen Silber gefunden. Die genannten Werke beziehen ihre Erze von der Silver Islet Mine, ein Vorkommen, welches von Th. Macfarlane entdeckt wurde [2]). Das Gestein ist ein von Diorit durchsetzter Thonschiefer. Ausser gediegen Silber, welches in dendritischer Form in dem Gestein vertheilt ist, fand man Hornsilber, Silberglanz, Antimonsilber, Rothnickelkies, Nickelocker, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Eisenkies, Markasit, und als Begleiter Gips, Manganspath, Kalkspath, Dolomit, Quarz und Graphit. Die Erzlagerstätte zieht sich unter den Seespiegel hin. Seit 1873 theilt man die Erze in zwei Classen, solche, die etwa 3 Proc. Silber enthalten, und Abfälle.

Die Werke sind nach einem umfassenden Plane angelegt und sollten auch eine Nickelraffinirhütte einschliessen. Courtis' Bericht (1877) sagt, dass das Werk im Stande sei, täglich 50 bis 100 Tonnen Erz zu verhütten, dass es grosse Landstrecken in einem noch unerforschten Mineraldistrict besitze und seine eigene Lagerstätte etwa 800 englische Fuss tief und 600 Fuss horizontal aufgeschlossen sei. Und doch ist die Anlage jetzt fast werthlos, weil man in der Tiefe die erwartete Wiederkehr eines zweiten Erzlagers nicht fand. Daher beabsichtigt man, den Schacht noch 400 Fuss tiefer zu bringen und nach Süden vorzudringen in der angenommenen Richtung der Erzlagerstätte.

Der Mittelgehalt der in den ersten drei Jahren verschmolzenen Silbererze von Silver Islet war 2,7 Proc. Die nachfolgende Beschreibung ist den oben erwähnten Mittheilungen von Courtis entnommen.

Die Oefen sind rectanguläre Krummöfen, meist einförmig, von folgenden Schachtdimensionen: 1,0 m von der Stirnwand bis zur Rückwand, 0,53 m an der Form, etwas weiter an der Gicht, 1,22 m von jener bis zur Gicht, 0,38 m von der Form bis zum Herde. Wasserformen wurden mit Vortheil eingeführt. Die Ziegelwände des Schachts sind nach Verlauf einer vier- bis fünfwöchentlichen Campagne derartig abgeschmolzen, dass die Arbeit nur mit grösster Sorgfalt fortgeführt werden kann. Der

---

[1]) Vgl. Plattner's Hüttenkunde S. 236. Ferner: Berg- u. hütt. Ztg. 1855 und 1856. [2]) Courtis in den *Transactions of the American Institute of Mining Engineers* 2, 89 (1873) und 5, 48 (1877).

Herd besteht aus $^3/_5$ Koke und $^2/_5$ feuerfestem Thon (dem Volum nach), welche in feiner Pulverform gemengt werden, und dann besser aushalten, als in groben Körnern, da sie weniger Blei aufnehmen und bei hinreichender Befeuchtung keine Sprünge bekommen.

Die Beschickung setzt sich aus Erz, Bleiglanz, geröstetem Stein und Schlacken vom Erzschmelzen, aus bleiischen, silberhaltigen Zuschlägen und Flussmitteln zusammen. Der Bleiglanz dient zur Bildung eines flüssigen Steins; er kommt aus Colorado und von Little Cottonwood, Utah; letzterer ist der beste, jener oft zu reich an Zinkblende. Die Flussmittel bestehen in Kalkstein und Eisencinder, d. h. eisenreichem Silicat.

Die Beschickung bildet Chargen von etwa 6000 Kilo, deren jede in 24 Stunden verschmolzen wird, und soviel Blei enthält, dass das Werkblei 6 bis 7 Proc. Silber führt; die Flussmittel schlägt man in solcher Quantität zu, dass basische eisenreiche Schlacken entstehen. Ein Zusatz von 10 Proc. Schlacken vom Erzschmelzen dient dazu, deren eingehüllte metallische Partikel zu gewinnen und die Beschickung leichtflüssiger zu machen, während der geröstete Stein und das Eisen wie in der Niederschlagsarbeit die Zersetzung des Bleiglanzes herbeiführen.

Das Brennmaterial ist Koke von Hammondville und Connellsville und Gaskoke von Detroit, und 1 Thl. solchen Kokes wird gegen 0,83 — 1,20 — 1,27 Thle. Erz verbraucht. Im Allgemeinen werden täglich 2000 kg Silbererz in den vorbeschriebenen Oefen verhüttet.

Das Ergebniss besteht aus Werkblei, Stein, mehr oder weniger Speise und Schlacken. Das erstere führt 6 bis 8 Proc. Silber und wird ohne Weiteres abgetrieben. Bei jedesmaligem Abstechen soll bei gutem Ofengang eine Steinschicht von mindestens 0,05 m Dicke erhalten werden. Er wird in Haufen geröstet und immer wieder zugeschlagen, bis er so reich an Nickel ist, dass man ihn im Flammofen auf Speise verarbeiten kann. Während er hier dem Rösten unterliegt, bemerkt man eine Aussonderung von Speise, so dass die Stücke, welche herausgeschlagen und geschmolzen werden, nickelreicher sind als der übrige länger geröstete Theil des Steins. Die Schlacken enthalten 0,015 Proc., oft noch weniger Silber und kaum 1 Proc. Blei, was auffällig erscheint, ja noch mehr, zwei Schlackenanalysen (von der Krummofenarbeit) von dem Chemiker der Werke, Dr. Hahn, erwähnen eines Bleigehaltes überhaupt nicht, denn danach sind die Bestandtheile: 33,8 bis 37,1 Kieselsäure, 41,1 bis 33,8 Eisenoxydul, 10,8 bis 15,9 Kalk, 2,0 bis 3,4 Magnesia, 12,2 bis 9,5 Thonerde und 0,017 bis 0,026 Silber. Die Menge des Flugstaubes ist 0,5 Proc. der verschmolzenen Erze; der meiste und reichste findet sich in der ersten Kammer, und nach zwei mitgetheilten Analysen enthält er 0,28 bis 0,29 Proc. Silber (und 20 bis 24 Bleioxyd). Es wird mit Kalkwasser angemacht und in Stückform der Erzbeschickung beigegeben.

Das Abtreiben des Werkbleies geschieht in einem englischen Treibherd, dessen Test aus 3 Thln. Kalkstein und 1 Thl. Thon besteht. Man führt die Arbeit auf demselben so weit, dass von 3000 bis 4000 kg Werkblei etwa 227 kg Silber bleiben, wozu drei Tage gehören, woraus sich ergiebt, dass hier pro Tag weniger Werkblei zu Gute gemacht wird, als irgendwo in England. Das Testsilber (Blicksilber) soll nach zwei Analysen 99,87 und 99,96 Proc. Silber enthalten. Es wird in Graphittiegeln mit Zusatz von Sand feingebrannt, in Barren von 12,76 kg gegossen, und soll einen Feingehalt von 99,95 besitzen. Die hierbei fallenden Schlacken enthalten Bleisilicat, Kobalt, Nickel, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen und 1,837 Proc. Silber.

Nickel und Kobalt finden sich in allen Hüttenproducten von Wyandotte, besonders in einem grünen Ueberzug des Tests. Der Nickelgehalt der Erze concentrirt sich im Stein und nimmt nach dem Rösten und Schmelzen desselben stetig zu; bei 14 Proc. beginnt die Bildung von Speise, welche in einem Flammofen mit Abfällen von den Rösthaufen, mit Bleierzen und kieseligen Ofenbrüchen geschmolzen werden, um das Eisen zu verschlacken. So gewinnt man eine Speise mit 25 Proc. Nickel. Nach Hahn ist der Gehalt des Steins nach abwechselndem Rösten und Schmelzen im Krummofen:

Schwefel	11,5	bis	17,5	Proc.
Blei	3,7	„	9,6	„
Nickel (Co, Zn)	1,6	„	10,4	„
Kupfer	0	„	0,9	„
Antimon	0	„	2,4	„
Arsen	0	„	4,2	„
Silber	0,50	„	0,85	„

Nach einer späteren Mittheilung von Sterry Hunt an Percy hat man neuerlich zu Silver Islet eine zweite grosse Erzmasse gefunden, deren Silberertrag sich wöchentlich auf 120 000 Mark beläuft.

II. Die Amalgamation.

Dass Gold durch Quecksilber aus irgend welchem Haufwerk abgeschieden werden kann, war schon im Alterthume bekannt, allein die Anwendung des Quecksilbers zur Gewinnung von Silber ist neueren Datums. Percy fand sie zuerst bei Biringuccio (*De la Pirotechnia. Venetia 1540*), welcher eine Beschreibung und Abbildung von sogenannten Goldmühlen giebt, in welchen das Material mit Wasser und Quecksilber und mit Hülfe von Mühlsteinen zu einem Amalgam verarbeitet wird, aus dem man durch Erhitzen den Metallgehalt (Gold, Silber, Kupfer) gewinnen kann. Obwohl nun auch der ähnlichen Behandlung von Silbererzen (die kein gediegen Silber enthalten) Erwähnung geschieht,

und Eisenvitriol, Grünspahn und Quecksilbersublimat als Zusätze an einzelnen Stellen angeführt werden, kann man doch Biringuccio nicht als Erfinder der Amalgamation von Silbererzen bezeichnen.

Man nimmt allgemein an, dass dieses eigenthümliche Verfahren, die amerikanische Amalgamation oder der Patioprocess, von Bartolomé de Medina zu Pachuca in Mexico 1557 erfunden sei. Die ältesten darauf bezüglichen Schriftstücke sind ein Bericht von Luis Berrio de Montalvo an den Vicekönig, in Mexico 1643 gedruckt, und ein solcher von Diaz de la Calle an Philipp IV., Madrid 1646, in welchen beiden Medina als Erfinder genannt wird. Allein Don Jose Garces y Eguia behauptet, dass die erste gedruckte Publication von Barba in Peru 1639 herrühre. Bereits 1571 war die Amalgamation in Peru durch Pedro Fernandez de Velasco eingeführt worden.

Die erste Ausgabe von Barba's Schrift, die in Europa publicirt wurde, erschien in Madrid 1640. Montalvo's Abhandlung erschien 1643 in Mexico; D. Felipe de la Torre Barrio y Lima schrieb über die Amalgamation Lima 1738; D. Juan de Ordoñez in Mexico 1758 und D. Jose Garces y Eguia gab seine *Nueva Teorica y Practica del Beneficio de los Metales de Oro y Plata* Mexico 1802 heraus.

Percy hält es für nicht unwahrscheinlich, dass das Verfahren von Biringuccio zur Kenntniss spanischer Hüttenleute gelangt sei, da Montalvo bemerkt, dass Medina in Spanien gehört habe, das Silber lasse sich durch Kochsalz und Quecksilber aus seinen Erzen gewinnen.

Die Beschreibung des Amalgamationsprocesses muss den Verbindungszustand des Silbers in seinen Erzen in Betracht ziehen, allein eine strenge Anordnung ist deswegen unmöglich, weil Erze von verschiedener chemischer Natur zusammen verarbeitet werden; höchstens kann man drei Classen von Erzen unterscheiden: 1. solche, welche hauptsächlich gediegen Silber enthalten; 2. solche, die wesentlich aus Schwefelverbindungen bestehen, und 3. Erze, welche viel Chlorsilber (Brom- und Jodsilber) enthalten.

Der Tintinprocess oder die directe Amalgamation von Erzen, welche reich an gediegen Silber sind, in Peru.

Es ist hierunter das Verfahren zu verstehen, welches Barba 1640 zuerst beschrieben hat.

Erze, welche sichtlich gediegen Silber oder Gold enthalten, heissen Machadado. Sie werden durch den sogenannten Tintinprocess zu Gute gemacht, welcher sich auch für solche eignet, in denen nach dem Calciniren beide edle Metalle sichtbar werden. Eine kreisförmige mörserähnliche Höhlung von etwa 0,22 m Weite und Tiefe in hartem Stein nimmt das Erz in kleinen Stücken auf, welche mit Wasser und Quecksilber vermittelst eines eisernen Pistills feingerieben werden; während ein Wasserstrahl dauernd zu- und abfliesst. Der Absatz desselben in

besonderen Behältern wird nöthigenfalls dem Patioprocess unterworfen, während das Amalgam in gewöhnlicher Art destillirt wird.

Barba erwähnt zwei andere Vorrichtungen zum Zerreiben der Erze, welche in Peru da benutzt werden, wo es an Wasser zur Anlage von Pochwerken und Mühlen fehlt. Die Trapiche, eine Mühle von hartem Gestein, wurde von Pferden oder Maulthieren getrieben. Nach einem neueren Berichte von Miers[1]) gleicht sie einer einfachen Kornmühle, wobei die Bewegung einer centralen stehenden Welle durch eine fallende Wassersäule hervorgebracht und ein schwerer Steinblock auf der Unterlage im Kreise herumgeführt wird. Seltener ist ein trocknes Mahlen und Sieben des Erzes, gewöhnlich lässt man Wasser hinzu, und es setzt sich der Erzschlamm in eigenen Behältern ab. Miers beschreibt auch die von Barba als Maray bezeichnete, und noch jetzt in Chile gebrauchte ähnliche rohe Vorrichtung, aus zwei Steinen bestehend, deren oberer durch einen hölzernen Balken von zwei Arbeitern auf und ab bewegt wird.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass nach Schlüter (Nachrichten von Hüttenwerken 1738) auch in Kongsberg Silbererze amalgamirt wurden, indem man sich eiserner Gefässe bediente, die Bewegung durch Wasserkraft erzeugte, und das feingepochte und gewaschene Erz mit Wasser und Quecksilber in innige Berührung brachte, ein Verfahren, welches dem der Goldmühlen gleicht und natürlich nur auf gediegen Silber Anwendung finden konnte.

Der Tina-Process in Chile.

Von diesem Verfahren, dort auch Sistema de Cooper genannt, hat David Forbes eine specielle Mittheilung an Percy gelangen lassen. Es ist gleichfalls eine directe Amalgamation, setzt mithin wesentlich gediegen Silber enthaltende Erze voraus, und wird seit 25 Jahren in ausgedehntem Maasse, namentlich im nördlichen Theile, ausgeübt, wo z. B. die grossen Amalgamirwerke Maquinas de Gallo, Codicido, Abbot, Transito, Ossa, Echevarria, Mandiola, Cousiño und andere, im Thal des Rio de Copiapo gelegene zur Zeit von Forbes' Anwesenheit den Tina-Process ausführten.

Da jetzt grosse Mengen auch solcher Erze gewonnen werden, welche sich für eine directe Amalgamation nicht eignen und für deren Verarbeitung neue Verfahren erfunden sind, so ist es schwer zu sagen, wie viel Silbererze dem Tina-Process unterliegen. Es steht nur soviel fest, dass im Jahre 1853 die Amalgamirwerke von Copiapo 74 450 kg Feinsilber producirten, während die gleichzeitig geförderten und „*minerales frios*“ genannten, für die directe Amalgamation untauglichen Erze, welche nach Europa (besonders nach England) gehen, 5 938 650 kg betrugen.

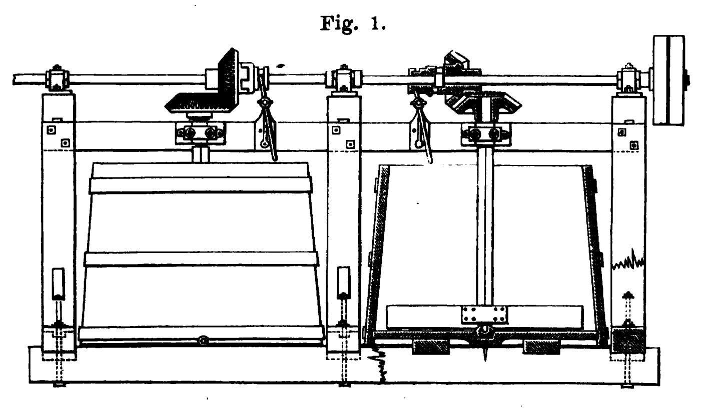
[1]) Travels in Chile and La Plata, 1826. 2 Vol.

Die Silbererzlagerstätten des nördlichen Chile setzen im oberen Oolith auf und stehen mit Dioriten, welche die Schichten vielfach gestört haben, in Beziehung. Da die Erze kalkreich sind, so fand man sie für die (Freiberger) Fässeramalgamation in Folge reichlicher Gipsbildung nicht passend. Es kommt hauptsächlich gediegen Silber, sodann Amalgam (Arquerit) vor. Auch Silberhornerz und Embolith sind häufig. In der letzten Zeit jedoch, seitdem die Gruben eine grössere Tiefe erreicht haben (die Grube Colorado bei Chañarcillo ist etwa 350 m tief), hat sich die Natur der Erze wesentlich geändert, denn hier fehlen die Haloidverbindungen ganz, und neben gediegen Silber treten die Schwefel-, Antimon- und Arsenverbindungen auf, d. h. Silberglanz, Rothgültigerz und Polybasit. Diese sind es, welche man *metales frios* oder *minerales frios* nennt, und die erst in der letzten Zeit nicht mehr exportirt, sondern dort verhüttet wurden, während die *metales calidos* dem Tina-Process anheimfallen.

Für letzteren werden die Erze, welche in Stückform von den Gruben kommen, auf einer chilenischen Mühle fein gemahlen, d. h. unter verticalen, 1,2 bis 1,8 m im Durchmesser haltenden, von einem eisernen Reif umgebenen Steinen, deren jeder 4000 bis 6000 kg schwer ist.

Das Erzmehl wird sodann in Bottichen (*tinas*) amalgamirt (Figuren 1, 2, 3). Sie sind von Holz, oben etwas enger als unten, und aus

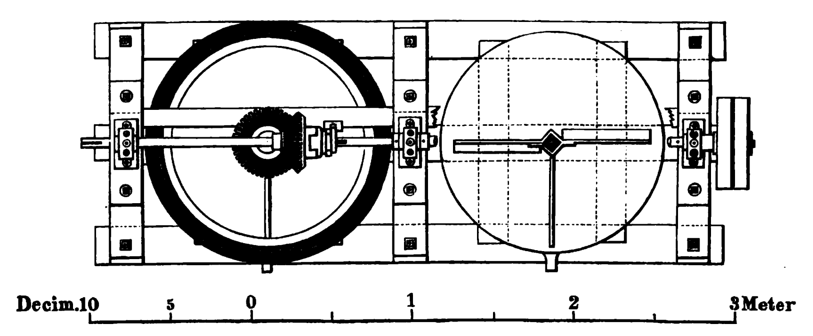
Fig. 1.



Stäben zusammengesetzt, die etwa 0,05 m dick und 0,9 m lang sind und durch drei eiserne Reifen zusammengehalten werden. Der innere Durchmesser einer Tina schwankt von 1,5 bis 1,8 m am Boden. Dieser besteht aus einer Gusseisenplatte, welche in der Mitte eine Vertiefung zur Aufnahme der verticalen, mit seitlichen Rührern versehenen Axe enthält. Ausserdem ist sie mit einem kreisförmigen Canal versehen, welcher zu einer Spundöffnung führt, um den Inhalt ablassen zu können. Jede Tina ruht auf einem Balkenkreuz und ist auf demselben befestigt; bisweilen sieht man 6 oder 8 Tinas um ein centrales Kronrad gestellt, welches seine Bewegung auf kleinere Räder an der Axe der Tinas überträgt. Oder

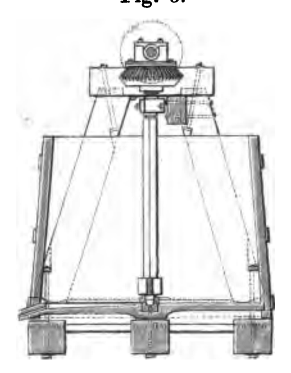
sie stehen in einer Reihe (wie die Figuren andeuten) und sind der Art verbunden, dass jede für sich ausser Betrieb gesetzt werden kann. Die

Fig. 2.



verticalen Axen bestehen aus Schmiedeeisen, und drehen sich oben in Trägern, welche einen Theil des (hölzernen oder eisernen) Gerüstes bilden.

Fig. 3.



Die Rührer haben 2 oder 3 Arme, welche 0,013 bis 0,025 m von dem Boden entfernt sind. Auch sie bestehen aus Eisen, und ihre untere Hälfte ist oft in zwei nach entgegengesetzter Richtung gebogene Stücke getheilt, oder man bedient sich dreiseitiger Arme, deren Biegung einem *S* gleicht.

Nachdem die Spundöffnung geschlossen und die Maschinerie in Gang gesetzt ist, wird die Tina zu Zweidrittel mit Wasser und Erzmehl, dieses zu 200 bis 300 kg, gefüllt, worauf man das Quecksilber hinzusetzt. Sind die Erze arm, so genügen 68 kg für eine Charge, bei grösserem Silbergehalt nimmt man verhältnissmässig mehr, da ein Ueberschuss von Quecksilber zur Bildung eines flüssigen Amalgams nöthig ist. Die Rührer machen etwa 16 Umdrehungen in der Minute; von Zeit zu Zeit prüft man die Beschaffenheit des Amalgams, indem man etwas davon in einer runden schwarzen Thonschüssel (*chua*) verwäscht.

Die Zeitdauer des Processes ist verschieden; besteht das Erz nur aus gediegen Silber, so reichen 4 bis 6 Stunden hin, während Silberhornerz und ähnliche weit mehr Zeit, bis 24, im Mittel 20 Stunden erfordern, was wohl darin seinen Grund hat, dass diese geschmeidigen Verbindungen beim Pochen sich in dünne Blättchen verwandeln, die im Wasser der Tinas suspendirt bleiben.

Nach Ablassen des Amalgams in einen eisernen Topf wird der flüssige Inhalt der Tinas in Sümpfe gebracht, in denen sich die festen

Stoffe absetzen, die in zwei Kategorien zerfallen: die schwereren (*relaves*) und die leichteren (*lamas*).

Das Amalgam bringt man in Zeugbeutel und lässt das überschüssige Quecksilber ablaufen, worauf man es in conische eiserne Mulden füllt, die aus zwei Hälften bestehen, die vertical zusammenhängen und durch Klammern zusammengehalten werden. Sodann wird ein runder Eisenstab in die Mitte gesteckt, und das Amalgam um denselben festgeschlagen, bis die Mulde gefüllt und alles überschüssige Quecksilber abgeflossen ist. Beim Oeffnen der Mulde und nach dem Herausziehen des Stabes bleibt ein festes Amalgam von der Form jener mit einer Höhlung in der Mitte. Auch hölzerne sechsseitige Mulden findet man, von Stäben gebildet und durch eiserne Bänder zusammengehalten.

Bei Erzen gewöhnlicher Art enthält das Amalgam $^1/_6$ ($16^2/_3$ Proc.) Silber; führen sie aber viel gediegen Silber in gröberen Partikeln, so kann der Gehalt auf $^1/_4$ und mehr steigen, weil jene nur äusserlich amalgamirt sind.

Die Destillation des Amalgams geschieht auf verschiedene Art, meist unter gusseisernen Glocken, wie man sie in Freiberg benutzte, wobei die Schale mit dem Amalgam auf einem Dreifuss ruht, der mittelst einer Schraube sich höher oder niedriger stellen lässt, so dass man sehen kann, ob das Quecksilber abdestillirt ist, ohne die Arbeit zu unterbrechen. So bleibt ein poröser kegelförmiger Silberregulus (*piña*), welcher dem Grubenbesitzer zugeschickt wird, der ihn an den Bankier verkauft, und welcher daraus Barren für den Export giessen lässt. Diese Piñas sind von verschiedenem Gehalt, von 80 bis fast 100 Proc. Manche von den Erzen der Grube Manta de Peralta bei Chañarcillo waren ganz reines Silber, aber der Durchschnittsgehalt bei den übrigen Gruben dieses Districts geht nicht über 92 Proc. Die Grubenbesitzer haben der Erfahrung gemäss den Schluss gezogen, dass Gruben, deren Bau nicht mehr als 90 m (50 Faden) tief sind, reine, die tieferen unreine Piñas geben; die Erze jener sind *minerales calidos*, die der letzteren hauptsächlich *minerales frios*.

Die Kaufleute in Copiapo erhitzen jede Piña, bevor sie dieselbe kaufen, kurze Zeit in einem kleinen Flammofen, um zu sehen, ob noch Quecksilber vorhanden ist, und in der That findet sich durch Wägung nach dem Erkalten immer ein merklicher Verlust.

Dann werden die Piñas in einem aus Adobe (Thon, mit Pferdedünger gemengt) construirten kleinen Flammofen eingeschmolzen, dessen Herd 227 kg Silber fasst, und welche meist in drei grosse Gussformen fliessen. Bei diesem Umschmelzen (Verlust 0,5 Proc.) entwickeln sich Antimon- und Arsendämpfe. Die Oberfläche der Silberbarren ist oft dunkel, schmutzig, zuweilen auch grün. Bei güldischem Silber ist der letzte Barren stets goldreicher als die übrigen.

Ueber den Tina-Process vergl. Domeyko: Ann. Min. (3) 20, 469 (1841).

Anmerkung. In Copiapo sind die Gruben selten mit Amalgamirwerken verbunden, denn die Relaves werden den ersteren wieder zurückgegeben, während die Lamas Eigenthum der Hütte bleiben. In dem Maasse, als die Gruben an Tiefe zunehmen, werden die Relaves reicher, weil sie mehr Silbererze enthalten, die sich direct nicht amalgamiren lassen. Deshalb werden sie in neuerer Zeit nach anderen Methoden nochmals zu Gute gemacht, auch hat man grosse Mengen mit Kupfererzen verschmolzen und so einen silberhaltigen Kupferstein gewonnen, welcher nach Europa verschifft wird.

Directe Amalgamation in Chihuahua, Mexico.

Nach einem Bericht H. B. Cornwall's von der School of Mines des Columbia College in New York vom Jahre 1873 findet sich gediegen Silber in Mexico nirgends in solcher Menge wie bei Catopilas im südlichen Theile des Staates Chihuahua. Es tritt im Diorit auf und die Gangart ist Kalkspath, und es wird von geringen Mengen Silberglanz, lichtem Rothgültig, Arsenikeisen, Bleiglanz und Zinkblende begleitet.

Das Erz, welches man nach seinem Gehalt in drei Sorten theilt, wird unter Pochstempeln zerkleinert und dann auf ein Sieb gebracht, auf dem die grösseren Parthieen Silbers liegen bleiben. Das Durchgegangene wird in einer Arrastre (Mühle) amalgamirt, deren Beschreibung später gelegentlich des mexicanischen Patioprocesses folgt. Jede solche Arrastre wird mit etwa 1000 kg gepochten Erzes beschickt und die zur richtigen Consistenz nöthige Wassermenge hinzugefügt; zwei Mühlsteine (*voladoras*) führen das Mahlen aus, und nach acht Stunden bringt man die erforderliche Quantität Quecksilber hinzu. Für die tägliche Charge einer Arrastre von 1000 kg Erz dritter Classe nimmt man etwa 1,3 kg Quecksilber und nach dreitägigem Umgehen der Mühle wird eine Probe genommen, d. h. der Amalgamirer schöpft etwas Amalgam in einen Hornlöffel und beurtheilt Farbe und Consistenz. Dabei wird der Wasserzusatz täglich erneuert, schliesslich aber das Flüssige abgelassen. Die Rückstände lohnen leicht eine Aufarbeitung durch den Patioprocess, sie enthalten die begleitenden Mineralien, und bloss der Silberglanz findet sich wegen seiner Geschmeidigkeit bei dem Amalgam. Rückstände von reichen Erzen kommen allerdings nur zu dem Patioprocess. Das Amalgam bringt man in hölzernen Mulden zu den Waschbänken. Es hat das Aussehen groben Sandes, wird gewaschen und mit 10 Proc. der früheren Quecksilbermenge vermischt, was mittelst der Hand geschieht, wodurch es ein reines Ansehen erlangt, während der abfallende silberreiche Schlamm auf einem Herde verwaschen wird. Um nun ein für die Destillation geeignetes festes Amalgam zu gewinnen, muss es schliesslich in Zeug in Gestalt von 0,05 m dicken Ballen mit den Händen geknetet und gepresst werden. Das darin in festen Massen häufig eingeschlossene Silber macht jede andere Art, das überflüssige Quecksilber zu entfernen, unzulässig. Die Destillation selbst geschieht in der ge-

wöhnlichen rohen Art. Man raffinirt das Silber in einem kleinen Flammofen bei Holzfeuer, indem man 272 kg in vier Stunden einschmilzt. Ein kleiner Zusatz von Blei oder Glätte soll dabei Schwefel, Arsen und Eisen entfernen, während man auch wohl Soda und Borax als Flussmittel anwendet. Der Abgang beträgt 7 Proc. Das raffinirte Silber wird in Barren von etwa 32 kg gegossen und hat einen Feingehalt von 98,8 Proc. Die Raffinirschlacken werden sammt dem concentrirten Schlamm vom Waschen gelegentlich in einem kleinen Schachtofen mit Bleiglanz geschmolzen und das erhaltene Blei wird beim Raffiniren verwendet. Vgl. *The treatment of ores of native silver in Chihuahua. Statistics of mines and mining in the States and Territories west of the Rocky Mountains, being the fourth annual report of Raymond, U. S. Commissioner. Washington 1873.*

Der Patioprocess.

Vor den neueren Entdeckungen in den Weststaaten der Union war Mexico das silberreichste Land der Welt, und der grösste Theil des Silbers wurde durch den genannten Process gewonnen. Trotz aller Verbesserungen in der Silberextraction hat derselbe seine Stelle behauptet und wird noch immer genau in seiner ursprünglichen Form ausgeführt. Die Gruben liegen sämmtlich in Gebirgsgegenden fern von den Küsten, an Orten, wo Wasserkraft selten, wo Holzkohle, auf dem Rücken von Maulthieren herbeigeschafft, für grössere Schmelzarbeiten viel zu theuer ist. Schon der Transport ärmerer Erze von der Grube zu dem entfernten Amalgamirwerk erhöht die Kosten beträchtlich.

Die mexicanischen Silbererze gehören vorzugsweise zu den Schwefelverbindungen, jedoch nicht alle eignen sich für den Patioprocess, daher muss die Art der Behandlung eine verschiedene sein. Man unterscheidet deren vier:

I. Die heisse Amalgamation oder den Cazoprocess, für Erze, welche das Silber gänzlich oder nahezu in metallischer Form, daneben nur Chlorsilber etc., enthalten.

II. Den Patioprocess für geschwefelte Erze, die fast frei von Bleiglanz und Zinkblende sind oder nicht mehr als 3 bis 4 Proc. Kupferkies enthalten.

III. Den Tonnenprocess (Fässeramalgamation) für ähnliche, die nicht über 3 bis 4 Proc. Bleiglanz, oder Blende, und Kupferkies führen.

IV. Den Schmelzprocess für Erze, die reich an solchen Mineralien sind.

Ausserdem sind noch zwei verhältnissmässig unwichtige, weil nur in einzelnen Fällen und beschränktem Umfange vorkommende Verfahren zu erwähnen: 1. die directe Amalgamation in Chihuahua, welche im Vorigen beschrieben wurde, und 2. die Verschlackung auf einem Bleibade,

welche man bei Erzen, reich an Chlor-Bromsilber (Embolith) anwendet, wie sie bei La Blanca, Zacatecas vorkommen, und bei geschwefelten, aber von Gangart freien Silbererzen.

Unter Umständen hat man es mit Erzen zu thun, welche gleichzeitig Haloid- und Schwefelverbindungen des Silbers in grösserer Menge enthalten. Solche werden zuerst dem Cazoprocess unterworfen, um die ersteren zu reduciren, und sodann dem Patioprocess, oder aber sie werden durch eine besondere Modification des letzteren selbst zugute gemacht, wiewohl in solchen Fällen die Wahl der Methode weniger von theoretischen Erwägungen als von ökonomischen Rücksichten abhängt. So würden arme, aber massenhaft vorhandene Erze durch Fässeramalgamation mehr Silber geben, als durch den Patioprocess, und dennoch werden sie am besten durch diesen entsilbert, weil das Mehrausbringen an Silber nicht dem grösseren Kostenaufwande für jenen entspricht.

Für den Patioprocess geht eine Handscheidung und Zerkleinerung voran, dann folgt das Pochen und schliesslich das Mahlen zu feinem Schlamm. Die Mühle (*arrastre*) hat die bekannte einfache Form, wie sie z. B. in den englischen Poteries zum Mahlen des Quarzes dient. Drei Substanzen erfordert der Patioprocess in seiner gewöhnlichen Form, nämlich Salz (Chlornatrium), Magistral, d. h. gerösteten Kupferkies in der Beschaffenheit, dass er möglichst viel Kupfersulfat enthält, und Quecksilber. Der Erzschlamm wird zuerst mit dem Salz vermischt, dann fügt man das Magistral und zuletzt das Quecksilber hinzu. Das Mischen geschieht im Allgemeinen durch Pferde oder Maulthiere, doch werden auch mechanische Vorrichtungen, wie weiterhin anzuführen sein wird, für diesen Zweck benutzt. Nach einer gewissen Zeit, welche von den Umständen abhängt, ist das Silber vom Quecksilber aufgenommen, dann wird das Ganze mit Wasser verwaschen, damit das Amalgam sich absetze, dieses durch eine Art Filtration vom flüssigen Quecksilber befreit, und als festes Amalgam erhitzt, worauf das Silber geschmolzen und in Barren gegossen wird. Dies ist das Allgemeine der mexicanischen Amalgamation oder des Patioprocesses, welcher seinen Namen von dem mit flachen Steinen gepflasterten Raum oder Hof (*patio*) führt, auf welchem der Erzschlamm verarbeitet wird. Die ganze Anlage oder das Amalgamirwerk heisst Hacienda de beneficio.

Duport (1843) schätzt die Menge des auf diesem Wege gewonnenen Silbers in Mexico auf 82 Proc. der Gesammtmenge, während 8 Proc. aus dem Cazoprocess und 10 Proc. durch Schmelzprocesse gewonnen werden.

Nach Phillips (1846) kommen 87,5 Proc., nach Laur (1871) 71 Proc. auf den Patio, nach Letzterem 16 Proc. auf Fässeramalgamation, 10 Proc. auf Schmelzung, und 3 Proc. auf den Cazoprocess; nach Contreras (1875) 75 Proc. auf den Patio.

Zur Literatur.

Ausser den Mittheilungen, welche Percy von Clemes und Buchan erhielt, bezieht er sich auf:

St. Clair Duport: *De la production des métaux précieux au Mexique.* Paris 1843.

Laur: *Ann. Mines* (6) 20 (1871).

J. Phillips: *Descriptive notice of the silver mines and amalgamation process of Mexico.* London 1846. (Aus dem Railway Register.)

M. M. Contreras: *Empleo de los ensayes de pella y de residuos para determinar los adelantes y fin de la amalgamacion de la plata en el beneficio del patio* (Aufsatz von Barcena in Mexico an Percy mitgetheilt).

Von anderen Schriften:

Sonnenschmid: Beschreibung der spanischen Amalgamation. Gotha 1810.

A. v. Humboldt: *Essai politique sur la Nouvelle Espagne.* Paris 1831.

Die Silbergruben Mexicos und ihre Erze.

Der wichtigste Grubendistrict liegt nordwestlich von der Hauptstadt in der Sierra Madre, einer Fortsetzung der Rocky Mountains, von Südost nach Nordwest streichend. Dieses Gebirge besteht vorzüglich aus devonischen Schiefern und Kalken, in welchen Trachytporphyre und Diorite aufsetzen, seltener Syenit und Granit. Der Trachytporphyr ist meist von röthlicher Farbe, und enthält in einer felsitischen Grundmasse Krystalle von Oligoklas, bisweilen auch von Orthoklas (Sanidin), von Quarz und von theilweise zersetzter Hornblende. Der Diorit ist grünlich und stellt ein inniges Gemenge von Oligoklas und Hornblende dar, welches häufig Krystalle von Magneteisen einschliesst. Metamorphische Gesteine (Hornblendeschiefer, Serpentin) und jüngere Sedimentärbildungen, Kalksteine und Conglomerate trifft man gleichfalls an. Sie alle werden häufig von jüngeren Basalt- und Trachytgängen durchsetzt.

Die Silbererze finden sich auf Gängen von sehr verschiedener Mächtigkeit von Ost nach West streichend, und zwar sowohl in den Sedimentgesteinen, als auch im Trachytporphyr, welcher dann das Ansehen von Schichtung hat, wiewohl der grösste Theil des Silbers den ersteren entstammt. Die in der Nähe der Lagerstätten auftretenden Dioritmassen sollen eine Zunahme des Metallgehaltes anzeigen.

Man unterscheidet drei Zonen der mexicanischen Silbererzgänge:

1. Die obere Zone (*quemazon*); das Gestein ist ein Gemenge manganreicher Mineralien, Psilomelan und Pyrolusit.

2. Die mittlere Zone (*colorado*); das Gestein ist durch Eisenoxyd roth gefärbt.

3. Die untere Zone (*pinto azul*); das quarzige Gestein ist grau oder bläulich.

In den beiden oberen Zonen findet sich das Silber meist gediegen oder in Form von Chlorid und Bromid, in der unteren als Schwefelverbindungen. Die älteren Grubenbaue liegen im Allgemeinen in dieser unteren Zone.

Guanaxuato. Die vorzüglichste Lagerstätte dieses Staates ist die Veta madre, deren Mächtigkeit nach A. v. Humboldt[1]) zwischen 15 und 18 m variirt, an einzelnen Stellen bis zu 60 m geht, und vor den Entdeckungen in Californien als die grösste Silbergrube der Welt galt. Die Gangart ist weisser Quarz, begleitet von Amethyst, Kalkspath, Bitterspath, Talk, seltener von Flussspath, Spatheisenstein, Gips, Apophyllit, Asbest und Opal[2]). Das Silber kommt vor als Silberglanz, dunkles, seltener lichtes Rothgültigerz, auch gediegen, dieses sehr selten krystallisirt. Begleiter sind silberhaltiger Schwefelkies[3]) und Kupferkies, Bleiglanz, etwas braune Blende, Arsenikkies und Gold, welches selten sichtbar ist. Der Erzgehalt beträgt kaum 3 Proc. Von den Gängen von Zacatecas unterscheidet sich die Veta madre durch das Fehlen des Schwerspaths und Silberhornerzes. Man giebt den durchschnittlichen Silbergehalt zu 0,15 bis 0,20 Proc. an, das Maximum zu 0,3. Sinkt er auf weniger als 0,09, so lohnt er (1843) die Kosten nicht mehr[4]). Das Silber enthält etwa 0,5 Proc. Gold, was aber an den verschiedenen Stellen verschieden ist.

Zacatecas. Die Gruben dieses Staates stehen den vorigen zunächst. Die Hauptgrube ist die Veta grande in der Nähe der Hauptstadt. Ihr Gang ist nach Burkart 1 bis 9 m mächtig und gabelt sich nach Ost in 3 oder 4 Gänge von 0,3 bis 6 m Mächtigkeit[5]). Es finden sich gediegen Silber, Hornsilber, Silberglanz und Silberschwärze, Sprödglaserz, Rothgültig, in Begleitung von Bleiglanz, Blende, Schwefelkies, in meist quarziger Gangart, selten Kalkspath und noch seltener Schwerspath[6]). Die Colorados (durch Eisenoxyd rothgefärbte Erze) gehen gewöhnlich bis 80 m Tiefe und enthalten gediegen Silber und Embolith (Chlorbromsilber) (*plata verde*) in ansehnlicher Menge, bilden aber, da die Gruben eine weit grössere Tiefe erreicht haben, jetzt nur einen kleinen Bruchtheil der Gesammtförderung. Die geschwefelten Silbererze (*negros*) variiren in ihrer Beschaffenheit sehr; an manchen Stellen ist Schwefelkies, Bleiglanz und Blende reichlich in dem Quarz eingewachsen; bei Gallega findet sich Rothgültig oft schön krystallisirt, in weissem Quarz und mit wenig brauner Blende vergesellschaftet. Auch in der Veta grande hat, gleichwie in allen Hauptgruben Mexicos, in 250 bis 300 m Teufe der Erz-

---

[1]) Nouvelle Espagne 2, 525. [2]) Der Bergbau und die Amalgamation von Guanaxuato. Nach einem Manuscripte von Tilmann bearbeitet. Münster 1866. [3]) Wenn Tilmann in einem solchen 24,5 Proc. Silber fand, so war es wohl Sternbergit oder eine ähnliche Verbindung. [4]) Nach Clemes war der Silbergehalt der Erze (1866) 0,1 Proc. [5]) Nach Newall ist der Hauptgang in einer Teufe von 420 Varas nicht mehr edel. [6]) Burkart, Aufenthalt und Reisen in Mexico in den Jahren 1825 bis 1834. Stuttgart 1836.

reichthum sehr abgenommen. Nach A. v. Humboldt ist das Silber von Zacatecas frei von Gold.

Zu Fresnillo in demselben Staat unterscheidet man ebenfalls Colorados und Negros [1]). Jene werden als gelblich, sehr mürbe, viel Brauneisenerz enthaltend, und weniger Bromid als gediegen Silber führend geschildert. Aber eigenthümlicher Weise findet man hier in dem nämlichen Niveau Colorados und Negros, so dass ein Theil der primären Bildungen den Veränderungen auf nassem Wege nicht unterlag, vielleicht weil in Folge von Structurverhältnissen ein Theil des Ganges dem Einflusse des Wassers nicht zugänglich war. Die Gangart der Negros ist Quarz, in welchem Theilchen von Blende und Bleiglanz, besonders Eisen- und Arsenikkies, weniger Kupferkies eingesprengt sind, während das Silber in Form von Schwefelverbindungen, daneben auch gediegen, haarförmig auftritt. Nach Burkart bestehen die Negros von Fresnillo gewöhnlich aus Schwefelkies, welcher gediegen Silber und Silberglanz so fein vertheilt enthält, dass man sie mit blossen Augen nicht wahrnehmen kann. Derselbe erwähnt einer dritten Art von Erz, Azulaques, bei welcher das Gestein selbst auf einen Abstand von 0,3 bis 1 m vom Gange mit Schwefelkies, Silberglanz, Hornerz und gediegen Silber durchdrungen ist, letztere beide oft in dünnen Plättchen in den Gesteinsspalten. Der Silbergehalt der dortigen Erze wurde (1839) auf 0,2 Proc. berechnet.

Guadalupe y Calvo in Zacatecas zeigt einen goldführenden Quarz; das Silber selten gediegen, meist als Silberglanz; die Haloidverbindungen fehlen, Kupferkies ist reichlicher vorhanden. In den oberen Teufen sind Gold und Silber im Quarz gleichförmig vertheilt, während sie sich unten in einzelnen rundlichen Quarzmassen (*Bolas*) angehäuft haben.

Andere Silbererzlagerstätten in Zacatecas finden sich bei Ramos, wo silberhaltiges Fahlerz vorkommt, und die Erze, im Gegensatz zu den übrigen des Landes, ungewöhnlich reich sind, so dass die zur Amalgamation bestimmten 1,66 bis 10 Proc. Silber enthalten, auf der Grube Cocinera sogar solche gefunden werden, welche direct cupellirt werden. Ferner Sombrerete, dessen reiche Erze dem Schmelzprocess unterliegen, was auch bei denen von Niepos der Fall ist. Angelos, La Blanca, Ojo Caliente zwischen der Stadt Zacatecas und dem Peñon Blanco sind gleichfalls zu erwähnen, gleichwie Real del Monte und Pachuca, beide im Staate Mexico gelegen, mit zahlreichen Erzgängen, deren bedeutendster Veta de la Viscayna heisst. Die Gegenwart von Zinkblende macht viele der dortigen Erze für den Patioprocess ungeeignet, so dass sie theils mit bleiischen Zuschlägen in Schachtöfen verschmolzen, theils der Fässeramalgamation unterworfen werden [2]). Nach Richter und

---

[1]) Nach Newall sind die Colorados im Durchschnitt ärmer als die Negros und es wird in Zacatecas jetzt wenig von ersteren gewonnen. [2]) *The Real del Monte mining Company. Mexico. Report of Buchan 1855.* Ueber Pachuca und Real del Monte s. Ztschr. f. d. Pr. Berg- u. Hüttenw. Bd. 21.

Hübner variirte ihr Gehalt (1873) zwischen 0,15 bis 0,18 Proc., und enthält das Silber vom Patioprocess 0,2 Proc. Gold. — Nördlich davon liegt Zimapan, wo Bleierze vorkommen, auch etwas Silber, und wo zuerst das Vanadin durch Del Rio in dem dortigen Vanadinit aufgefunden wurde, eine Entdeckung, welche freilich erst 30 Jahre später durch Wöhler zu einer wissenschaftlichen Thatsache wurde. Wir nennen sodann nur noch Zacualpan, Sultepec, Toxantitlan, Tasco, wo schon A. v. Humboldt silberhaltiges Fahlerz fand, und wo dendritisches Silber in durchsichtigen Gipskrystallen vorkommt.

Im Staate S. Luis Potosi liegt Catorce, bekannt durch die Haloidverbindungen (*plata verde* und *ceniza* — letzteres das Chlorid), durch Gelb- und Grünbleierz. Ebenso Charcas, dessen Erz zu den Negros gehört, aus silberhaltigem Antimon-Fahlerz, Blende und Bleiglanz, nebst kupfer- und arsenhaltigen Kiesen besteht. Mit einem derartigen Gemenge ist der Gang der Santa Rosa ganz ausgefüllt, während der der Minas Grandes dasselbe in Form grosser Massen führt, in denen es mit Kalkspath, Thon und Quarz verwachsen ist. Der Silbergehalt der dortigen Erze ist im Durchschnitt 0,15 bis 0,25 Proc. Aermere blendereiche Erze, die hier vorkommen, lassen sich nicht mit Vortheil amalgamiren.

Im nördlichen Staate Sonora haben wir einen sehr wichtigen Grubenbezirk, wo Hunderte von Gruben auf Gängen abgebaut werden, welche in dem Gebirgszuge der Sierra Madre aufsetzen. Es ist ein porphyrartiges Gestein oder auch ein metamorphischer Kalk; Quarz und Kalkspath, seltener Schwerspath, bilden die Gangart, und die herrschenden Erze sind Silberglanz und Sprödglaserz; daneben finden sich Silberhornerz und gediegen Silber, während Eisen- und Kupferkies, Blende und Bleiglanz auch nicht fehlen; und wo diese herrschen, ist der Patioprocess nicht anwendbar. Die grösste und ergiebigste Grube ist nach Clemes die Veta Grande von Promontorio bei Alamos; ihr Gang ist am Ausgehenden über 15 m mächtig, und der durchschnittliche Silbergehalt der Erze, die amalgamirt werden, ist 0,17 Proc.

Die Staaten Durango und Chihuahua besitzen wichtige Silbergruben, und besonders in letzterem finden sich reiche Erze; so hat sich in den Gruben von Batopilas gediegen Silber in grosser Menge gefunden, nach Ward[1]) eine einzige Masse von 113 kg. Ausserdem führen die Erze von Jesus Maria oben Gold, in der Tiefe Silber. Die in diesen Staaten verhütteten Erze haben die Natur derer von Sonora.

Michoacan im Staate Valladolid liefert Silber- und Bleierze, die auf den Hütten von Troñjes verschmolzen werden. Bei Angangueo liegt die Veta del Carmen, deren Erze Arsen enthalten, und die durch den Patioprocess verhüttet werden.

Auch in Oaxaca (bei Yxtepexi) findet sich Silberglanz.

---

[1]) *Mexico by Ward.* London 1829.

Zu Anfang dieses Jahrhunderts kannte man in Mexico nach A. v. Humboldt fast 500 Orte, deren Silberreichthum berühmt war, und etwa 3000 Gruben, deren Reichthum nicht in dem hohen Silbergehalt der Erze, sondern in ihrer Menge und der leichten Extraction des Metalles liegt. Humboldt sagt: Wer die berühmte Grube Valenciana besucht, würde nicht begreifen, wenn er sie mit denen von Clausthal oder Freiberg vergleicht, wie ihr Erz, in dem feinzertheiltes Schwefelsilber kaum sichtbar ist, in einem Monat eben so viel Silber liefert als die Hälfte aller Gruben Sachsens in einem Jahre.

Der Patioprocess in Mexico.

Das Nachfolgende ist eine Darstellung dieses Processes zu Zacatecas und anderwärts in Mexico nach den Mittheilungen von John Clement und Newall[1]).

Zerkleinerung der Erze. Früher bediente man sich ausschliesslich der Stampf- oder Pochwerke. Ein Molino hat Holzstempel mit schmiedeeisernen Köpfen, ihrer sind neun vorhanden, und jeder fällt pro Minute 27 Mal 0,56 m herab. Das Erz fällt dann auf Thierhäute, welche mit zahlreichen 0,012 m im Durchmesser weiten Löchern versehen sind, die Stelle von Sieben vertreten, und die Granza durchlassen. Eine Mühle wird von drei Maulthieren getrieben, welche sich in einem Kreise, dessen Durchmesser 8 m beträgt, in der Minute vier Mal herumbewegen. Nach Barcena wurden 1875 Steine (Porphyr zu den Läufern) zum Zerkleinern des Erzes eingeführt. Zu Fresnillo benutzt man durch Dampfkraft bewegte Walzen. Die Arrastre oder Tahona besteht aus einem flach vertieften Boden von hartem Material, in dessen Mitte sich ein verticaler Schaft dreht, welcher vier unter rechten Winkeln sich kreuzende Arme trägt, an deren jedem ein schwerer Stein durch zwei Riemen befestigt ist. Die treibende Kraft sind Maulthiere oder Pferde, seltener Wasser. In Zacatecas hat die Arrastre 2,7 m im Durchmesser und 0,3 m Tiefe, und ihr Boden besteht aus 13 Steinen. Die vier sich bewegenden Steine, *voladores*, haben ein Gewicht:

zwei grössere, jeder von 600 kg
ein mittlerer von . . 326 „
ein kleinerer von . . 200 „

Die beiden letzteren sind an dem Arm befestigt, der rechtwinklig steht zu dem, an welchem die Thiere gehen. Diese Steine machen in der Minute $3^1/_2$ bis 4 Umdrehungen mit zwei Thieren unter zeitweiligem Zusatz von Wasser. Jene werden alle drei Stunden gewechselt. Während das Holzwerk lange aushält, dauern die Steine des Bodens nur zwei bis drei

[1]) Letztere beziehen sich auf den Zeitraum 1871 bis 1878 und wurden 1879 Percy von ihrem Verfasser übergeben.

Monate, und es erleidet das Material (Porphyr) einen Abgang von 6 bis 10 Proc. des gemahlenen Erzes. Zu Real del monte, wo man Bodensteine und Läufer aus Basalt hat, und eine Arrastre bis 3,6 m Durchmesser besitzt, werden wöchentlich 600 000 kg Erz gemahlen, und nach Clemes hat man Arrastres von 6 m Durchmesser gebaut. An einzelnen Orten hat man die sehr wirksame californische Stampfmühle eingeführt, doch sind die Resultate nicht sicher anzugeben. Jedenfalls erfordert der Patioprocess die äusserste Feinheit des Materials.

Das trockne Zerkleinern (*grancio*) geschieht jetzt sehr allgemein auf chilenischen Mühlen, statt durch Pochwerke. Ein grosser Mühlstein bewegt sich in einer Gusseisenhülle um einen hölzernen Schaft auf einer Bodenplatte von Eisen. Diese Hülle besteht aus sechs Segmenten, welche durch Schraubenbolzen zusammengehalten werden. Jedes dieser Segmente ist 0,76 m lang und 0,46 m breit. Die Kloben für den Ring, an welchem die Steine sich drehen, sind etwa von derselben Länge, Breite und Dicke, aber flach, so dass der Durchmesser des Steins etwa 1,5 m, der des äusseren Ringes 2,1 m beträgt. Das Eisen wiegt ungefähr 5000 kg, während das Gewicht des Steins verschieden ist. Die Mühlen werden entweder über Gewölben oder an höheren Stellen des Bodens aufgestellt, so dass unter ihrer Mitte ein Raum bleibt, und jede wird von drei Maulthieren getrieben. An dem verticalen Schaft ist ein conisches Sieb, einem geöffneten Schirm ähnlich, befestigt. Während der Drehung wird das Erz auf dieses Sieb geschaufelt und fällt gemahlen durch dasselbe in den unteren Raum, während die gröberen Theile von der geneigten Siebfläche herab wieder unter den Stein fallen.

Was das Nassmahlen (*molienda*) betrifft, so wird die Granza jeden Morgen in die Tahonas, und nicht vor dem nächsten auf den Patio gebracht, so dass die Arbeit gleichmässig fortgeht. Man bringt 5000 kg Granza in jede Tahona, aber das Beschicken und Entleeren derselben ist zeitraubend und mit Verlust verbunden, da jeder Transport durch Arbeiter bewirkt wird.

Die Goldextraction. In Guanaxuato setzt man zu diesem Zweck etwa 300 g Quecksilber täglich zu der Erzmasse jeder Arrastre; das Amalgam sammelt sich in den Zwischenräumen der Bodensteine und wird alle zwei oder drei Monate herausgekratzt, und liefern beim Erhitzen Silber mit 4,5 bis 6 Proc. Gold. Auf einem der Werke wendet man silberhaltiges Quecksilber an, weil dieses nicht so schnell in die Vertiefungen fliesst und daher eine vollständigere Extraction bewirkt. Dort gab man ein Amalgam aus 25,4 kg Quecksilber und 6,35 kg Silber in die Arrastre, fügte später in Zwischenräumen noch 150 kg Quecksilber hinzu, erhielt 181,5 k Amalgam und nach der Destillation 38,1 kg goldhaltiges Silber. Unter Annahme von 8,1 kg Gold in demselben würde für jeden Theil extrahirten Silbers ebenso viel Quecksilber verloren sein. Wenn nun, wie behauptet wird, die Erze von Guanaxuato fast kein gediegen Silber führen, so müssen etwa 28 kg Silber durch das Quecksilber

direct reducirt worden sein. Man behauptet, dass wenn im Beginn des Mahlens Kupferamalgam anstatt Silberamalgam hinzugesetzt wird, das Kupfer verschwinde und der Quecksilberverlust etwas geringer sei[1]. Neueren Angaben Richter's[2] zufolge wird bei Chargen von 400 bis 500 kg der Boden der Arrastre mit einer dünnen Lage von 3,6 bis 4,5 kg Kupferamalgam bedeckt, und je nach der Flüssigkeit des Amalgams werden alle 3 bis 4 Tage 225 bis 900 g Quecksilber, durch ein Tuch in feinvertheilter Form gepresst, nachgegeben. Gewöhnlich wird die Arrastre nach zwei Monaten gereinigt, wobei man 9,8 bis 10,9 kg kupferfreies Amalgam gewinnt, welches 30 bis 70 Proc. des im Frz enthaltenen Goldes extrahirt hat.

Das Magistral. Zur Gewinnung desselben röstet man gewöhnlich Kupferkies oder andere geschwefelte Kupfererze bei sorgfältig geregelter Temperatur und freiem Luftzutritt, so dass das Product im Wesentlichen Kupfersulfat enthält, während sich daneben zuerst schwefelsaures Eisenoxydul bildet, welches später in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd übergeht, ja schliesslich wohl Eisenoxyd hinterlässt. Hat man keine geschwefelte Kupfererze, so röstet man oxydirte (Rothkupfererz, Carbonate, Kieselkupfer) mit Zusatz von Schwefelkies. Auch die hierzu benutzten Erze werden auf einer Arrastre gemahlen.

Die in Zacatecas zur Magistralbereitung verwendeten Erze hatten folgende Gehalte:

	Kupfer Proc.	Eisen Proc.	Schwefel Proc.
Kupferkies von Mazapil . . .	20,0	8,5	14,2
Blaues Carbonat von dort . .	28,0	3,1	8,8
Kupferkies von Tepezala. . .	6,0	17,2	20,8

Auf dem Werke La Sauceda bereitet man drei Arten Magistral aus den Erzen und Seesalz von Colima, und zwar in folgendem Verhältniss, was jene anbetrifft:

	1. Thle.	2. Thle.	3. Thle.
Kupferkies von Mazapil	—	—	9
Blaues Carbonat von Mazapil . .	—	18	9
Kupferkies von Tepezala	18	—	—
Schwefelkies von La Sauceda . .	3	6	6
Auf diese Mengen, in Arrobas ausgedrückt, kamen:			
Almuds[3] Seesalz	1,5	1	1,5

Diese Mischungen enthalten an Kupfer:

1. 5,30 Proc.; 2,21 Proc.; 3,18 Proc.

---

[1] J. Napier in *The mining and smelting Magazine 1862.* [2] S. Ztschr. f. d. Pr. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1871. [3] Eine Arroba = 11,34 kg, ein Almud etwa 13,6 kg Salz.

Tepezala liegt etwa 10 Meilen von Zacatecas und 22 Meilen von Guanaxuato und liefert das meiste Material für die Magistralbereitung.

Die Oefen sind Flammöfen, in Guanaxuato ist der Feuerraum in der Mitte, und an jedem Ende der beiden Herde befindet sich eine Esse. Auf jeden Herd bringt man 184 kg kiesiges Erz und röstet dasselbe in sechs Stunden mit einem Aufwand von der anderthalbfachen Gewichtsmenge Holz. Nach Laur röstet man anfangs gelinde, dann eine Stunde bei dunkler Rothgluth, wobei 16 Proc. Salz innig beigemischt werden. Begreiflich geht hierbei ein Theil Kupferchlorid durch Verflüchtigung verloren.

Laur fand in einem Magistral mittleren Gehalts aus Tepezalaerzen 9 Proc. Kupfersulfat, 5 Proc. Kupferoxyd, 6,75 Proc. Eisensulfat, 18,75 Proc. Eisenoxyd. Wenn dies richtig ist, so beweist es die äusserst mangelhafte Bereitung, da die 5 Proc. Kupferoxyd = 10 Proc. Sulfat sein würden [1]). Eine von Demselben untersuchte Probe besten Magistrals von S. Juan, Guanaxuato, soll 19 Proc. Kupfersulfat und 5,5 Proc. Oxyd (entsprechend 11 Proc. Sulfat) enthalten haben [1]).

Die Beschaffenheit des Magistrals wird auf folgende Art geprüft: Man bringt eine Handvoll in die geschlossene, mit kaltem Wasser befeuchtete Faust, knetet sie und notirt die Zeit, bis zu welcher man sie halten kann, ohne wegen der Hitze sie loslassen zu müssen. Sollte die Wärme sich so steigern vor Ablauf einer halben Minute, dass man gezwungen wäre, die Hand zu öffnen, so wird es als Piquete bezeichnet, und ist dann nicht beliebt, weil es einen grösseren Quecksilberverlust verursacht als solches, welches eine Minute oder länger in der geschlossenen Faust gehalten werden kann. Dagegen behauptet Newall [2]), dass, während manche Azugueros solches Magistral lieben, andere dies nicht thun, doch ist man im Allgemeinen der Ansicht, dass, je mehr das Magistral die Hand brennt, es um so besser sei. Nach Duport untersucht man, wieviel Wärme das Magistral in der Hand durch einige Tropfen Wasser entwickelt. Es ist klar, dass die Wärmeentwickelung von der Umwandlung der wasserfreien Sulfate in Hydrate herrührt, und da die Menge derselben, namentlich des Kupfersulfats, die Güte des Magistrals ausschliesslich bestimmt, so ist der Grad der Erhitzung in Wasser direct ein Maassstab für die Güte des Stoffes.

Magistral, welches längere Zeit an der Luft gelegen hat, in welcher also die Hydratbildung erfolgt ist, wird für unwirksam gehalten, und wird noch einmal kürzere Zeit geröstet. Diese Behauptung zeugt nur von der groben Unwissenheit der dortigen Hüttenleute, denn bei der

---

[1]) Eine Analyse von Berthier hat in bestem Magistral 19 Proc. Kupfersulfat und 4 Proc. Oxyd gefunden. [2]) Nach Newall werden beim Rösten 50 bis 70 Proc. des im Rohmaterial enthaltenen Kupfers in Sulfat verwandelt. Auch Newall giebt, wie sich erwarten liess, dem reinen Kupfervitriol den Vorzug vor Magistral.

Verwendung wird ja das Anhydrid des Sulfats sofort hydratisirt, ohne Mithülfe von Wasser kann es überhaupt nicht wirken, und das beste Magistral, der reine Kupfervitriol, ist ja ein wasserhaltiges, wenn auch festes und trocknes Kupfersulfat, und man weiss, dass 1 Thl. Kupfervitriol dieselbe Wirkung hat, wie 5 Thle. des besten Magistrals.

In den grösseren, von Clemes 1866 besuchten Werken war die Verwendung von Kupfervitriol wegen seiner gleichmässigen Beschaffenheit herrschend. Newall theilte dagegen an Percy mit, dass selbst 1879 in Zacatecas die Anwendung des Vitriols beschränkt war, während man in Guanaxuato immer ein besseres Magistral hatte. Auch Laur versichert, dass Kupfervitriol zu Pachuca und Guanaxuato im Verhältniss von 0,2 bis 0,25 gegen 100 Thle. Erz benutzt werde.

Was die Wirkung des Eisenoxydsulfats betrifft, so hat sich aus vergleichenden Versuchen in Guanaxuato ergeben, dass unter sonst gleichen Umständen der Silberverlust in der Torta, der beim Kupfersulfat 15,8 Proc. war, beim Eisensulfat auf 65 Proc. stieg.

Das Salz. Wegen der grossen Transportkosten wird nicht ausschliesslich Seesalz, sondern auch der Absatz binnenländischer Salzseen (*Saltierra*) angewendet, welchen man auslaugt und so ein Salz erhält, welches aus 80 bis 85 (bis 95) Proc. Chlornatrium, der Rest = schwefelsaures Natron, besteht. Zuerst benutzte man die Salina del Peñon blanco, welche am Fusse eines Granitfelsens in der Mitte zwischen Zacatecas und San Luis de Potosi liegt. In der Regenzeit (3 bis 4 Monate) bildet sich ein See, der in den trocknen Monaten durch Verdunstung Salzabsätze hinterlässt, die auch Soda enthalten. Nach einer Analyse in der Pariser Ecole des mines enthält die Saltierra des Sees von Peñon blanco:

Chlornatrium	19,0
Schwefelsaures Natron	2,2
Kohlensauren Kalk	13,6
Kohlensaure Magnesia	1,6
Eisenoxyd	9,8
Thon und Sand	46,2
Wasser	7,6
	100.

Seit 1843 hat man Brunnen an der Salina del Peñon blanco angelegt und aus der Soole durch Verdunsten an der Luft weisses Salz gewonnen. Die Extraction der Saltierra hat sich andererseits auf ähnliche Salzseen des mexicanischen Hochlandes ausgedehnt, und jetzt versehen die Anlagen von Laguna blanca, Chichimequillas, El Agrito etc. die Werke von Fresnillo, Zacatecas und Durango mit Salz, während im Norden Alamos de Parvas das Salz für einen Theil von Chihuahua liefert, und die Salzwasser der Seen von Texcoco im Süden von den Real-del-Monte-Gesellschaften benutzt werden.

Nach Untersuchungen von Spangenberg, welche Clement mittheilte, ist in den Salzerden von Peñon Blanco der Gehalt an Chlornatrium = 56 — 28 Proc., daneben 7 bis 11 Proc. Sulfat und Carbonat von Natron, während in dem meisten Salz, welches an diesem Orte, zu S. Clara, S. Blas und aus Meerwasser gewonnen wird, 90 bis 96 Proc. Chlornatrium enthalten sind.

Natürliche Soda (*tequez quite*) kommt an vielen Orten reichlich vor und erscheint nach der Regenzeit als Efflorescens des Bodens. Auch giebt es Sodaseen in der Nähe von Fresnillo (Zacatecas), welche in der heissen Jahreszeit sich mit einer Decke von festem Salz überziehen, welche man im April sammelt, und die nach Berthier 51,6 Proc. Natroncarbonat, 15,3 Natronsulfat, 4,5 Chlornatrium und 24,6 Wasser enthält (3 Proc. erdige Substanzen), wonach es scheint, dass die ersten beiden Salze als $Na^2CO^3 + 2$ aq. und $Na^2SO^4 + 3$ aq. in diesem Gemenge enthalten sind [1]).

Das Quecksilber. Dieses für den Patioprocess unentbehrliche Material ist das einzige, welches von fernher herbei geschafft werden muss. Wiewohl man in den letzten drei Jahrhunderten Zinnober eifrig in Mexico gesucht hat, so ist doch nur wenig an einzelnen Punkten gefunden worden. So z. B. beim Dorfe El Doctor in der Grube S. Onofre, wo das Erz nach Domeyko aus Schwefel- und Selenquecksilber (Onofrit) besteht; ferner zu Rincon de Centerio (Guanaxuato) und zu Guadalcazar, nordöstlich von S. Luis de Potosi, wo man Zinnober in unregelmässigen Parthien im Kalkstein fand, und vor 30 Jahren jährlich 1000 Quintals mit einem Gehalt von 0,2 bis 0,3 Proc. Quecksilber gefördert wurden. Als der Preis des Metalls 1874 sehr in die Höhe ging, gewann man bedeutend mehr, beim Fallen des Werthes aber blieben (1879) nur wenige Quecksilberhütten im Gange.

Unter der spanischen Herrschaft wurde der Quecksilberverbrauch durch Almaden, welches der Krone gehörte, und durch Peru gedeckt. Seit der Unabhängigkeit konnte man das Metall beliebig kaufen, doch erst seit der Entdeckung der reichen californischen Zinnoberlager wurde man von Spanien unabhängig, und es ist für Mexico ein Glück, dass es Rothschild nicht gelang, diese Grube durch Kauf an sich zu bringen.

In früheren Zeiten hing die Vertheilung des Quecksilbers an die Werke von dem Vicekönig ab und war nicht immer unpartheiisch, so dass die ärmeren Grubenbesitzer dem Einfluss der reicheren oft zum Opfer fielen. Dabei wurde sämmtliches Quecksilber nur über Veracruz eingeführt und in einem grossen Depot in der Hauptstadt aufbewahrt, so dass es für die nördlichen Werke schwer wurde, stets die nöthige Menge für den laufenden Betrieb zu erlangen. Selten reichte die ge-

---

[1]) Berthier's Analyse gehört einer früheren Zeit an; es fragt sich, ob nicht Sesquicarbonat (Urao, Trona) auch hier vorhanden ist. R.

lieferte Waare für das Bedürfniss hin, und Manche zahlten grosse Summen, um das Privilegium des Vorkaufs zu erhalten (Ward).

Die Amalgamation. Die Methode des Patioprocesses ist überall die gleiche; die nachfolgende Beschreibung rührt von Clement her, welcher lange eigene Erfahrung darin durch seine Stellung in Zacatecas gesammelt hatte.

Das Erz dieser Gegend enthält Schwefelantimonsilber, Schwefelkies, Zinkblende, Kalkspath und Quarz, und es macht der metallführende Theil 30 Proc. des Ganzen aus. Dasjenige Erz, auf welches die nachfolgende Schilderung sich bezieht, besteht aus rohen und gerösteten Erzen derjenigen Arten, welche man als antimonhaltige Sulfide und silberhaltige Pyrite (*bronces*) bezeichnet.

Es wird unter Pochstempeln in die früher als Granza benannte Form gebracht und dann in den Arrastren mit Wasser zu einem dünnen Schlamm (*lama*) feingemahlen, wobei jede Arrastre 10 Quintals (500 kg) verarbeitet. Man untersucht den Grad der Feinheit, indem man etwas zwischen Daumen und Zeigefinger reibt. Die Lama wird aus der Arrastre direct auf den Amalgamirhof gebracht, indem man sie in helmartige Gefässe füllt, deren jedes von zwei Arbeitern transportirt wird. Um dem dünnen Schlamm durch Verdunstung die erforderliche Consistenz einer feuchten erdigen Masse zu geben, füllt man ihn zuvörderst in temporäre Bassins, die aus Hölzern bestehen, 0,12 m dick und 0,23 m tief, welche einen Raum von 7 bis 9 qm einschliessen, und aussen durch Steine in ihrer Lage gehalten werden, und zwischen denen trockner Pferdemist zur Dichtung der Wände aufgehäuft wird [1]). Nach hinlänglichem Austrocknen entfernt man die Umzäunung und vertheilt die Masse in flache kreisrunde Haufen von sehr verschiedener Grösse, wobei als Gewichtseinheit 1 Monton gilt, eine variable Grösse, in Guanaxuato = 1450 kg, in Real del Monte = 1360, in Zacatecas, Catorce und Fresnillo = 900 kg, an anderen Orten noch weniger.

Das Erz gelangt nun in die Hände des Azoguero (Amalgamirers), welcher ihm das Kochsalz oder Saltierra hinzufügt, und zwar 6,4 Proc. der letzteren vom Gewicht der Erzmasse. Das Mischen geschieht sehr sorgfältig, und man vermeidet die Gegenwart von zuviel Wasser, weil man glaubt, dass dann ein grösserer Zusatz von Magistral erforderlich sei [2]). Die Operation selbst heisst Ensalmorar (einsalzen) und wird von sechs Arbeitern und 12 Pferden ausgeführt, deren erstere das Salz beimischen, den Haufen mehr oder minder rund machen, worauf ein anderer die Pferde im Kreise darauf herumtreibt, was man *repaso* nennt. Nach einer Stunde werden die Pferde entfernt, und die sechs Arbeiter kehren mit Schaufeln die Masse wieder zusammen, wobei sie die unteren Theile nach oben bringen (*traspaleo*). Dann wiederholt sich die Arbeit der

---

[1]) Ein solcher Erzhaufen, *lamero*, heisst erst nach dem Quecksilberzusatz eine Torta. [2]) Dass dies wissenschaftlich unbegründet ist, begreift sich leicht.

Pferde während einer Stunde; der Haufen wird von den Arbeitern wiederum abgerundet. Dann macht der Tentadurero mit Hülfe einer Schaufel und etwas Wasser am Rande des Haufens eine Stelle glatt und bezeichnet sie mit Ens., d. h. *ensalmoro* oder gesalzen, eine alte Gewohnheit, die in letzter Zeit ausser Gebrauch kommt.

Nicht überall befolgt man das geschilderte Verfahren. Nach Lyon wird ein Haufen Saltierra in der Mitte des von Planken umgebenen Patio aufgeschüttet und der Erzschlamm (*lama*) eingefüllt, zuletzt alles durchgeschaufelt und mit Hülfe von Pferden etc. gemischt.

Am folgenden Tage findet die Incorporation (*incorporo*) statt, d. h. der Zusatz des Magistrals und des Quecksilbers, deren Menge von dem Silbergehalt des Erzes abhängt. Allein man macht zu diesem Zwecke keine eigentliche Silberprobe, sondern man richtet sich entweder nach dem früheren Process mit den nämlichen Erzen oder nach den Resultaten einer gleichzeitig in kleinerem Maassstabe ausgeführten Amalgamation, wobei der Silbergehalt vielleicht um ein Drittel geringer angenommen wird, als er wirklich ist. Doch ist in neuester Zeit ein rationelles Verfahren auch hierin eingetreten, insofern jedes grössere Werk ein Probirlaboratorium besitzt, sowie es auch private Probirer giebt, welche vier Realen für eine Probe (Cupellation) nehmen. Ist man überzeugt, dass z. B. 2 Proc. Magistral genügen, so weiss man doch aus Erfahrung, dass grössere Haufen im Verhältniss weniger desselben bedürfen, als kleinere. Das Magistral wird aus hölzernen Büchsen über den Haufen gestreut und durch Pferde darin vertheilt, was eine halbe Stunde dauert. Dabei wird die Masse dunkler, porös und erwärmt sich.

Unmittelbar darauf wird das Quecksilber incorporirt, welches früher in hölzernen, jetzt in eisernen Gefässen herbeigebracht wird, und, in leinene Säcke gegossen, durch dieselben hindurch in Gestalt feiner Kügelchen von den Arbeitern über die Oberfläche ausgebreitet wird. Nun heisst der Haufen (oder *lamero*) eine *torta* (Kuchen). Pferde treten dieses Gemisch $1^1/_2$ bis 2 Stunden durch einander und die Arbeiter schaufeln dann die Massen wieder zusammen.

Eine lange Praxis hat gelehrt, dass auf 1 Thl. Silber 3 Thle. Quecksilber nöthig sind. In Zacatecas nimmt man nahe 11 kg Quecksilber pro Monton, für eine Torta von 60 Montonen also 660 kg Quecksilber. Allein von diesem Quantum incorporirt man zunächst nur zwei Drittel.

Nach einer Stunde Durchtretens (*repaso*) wird eine Probe genommen. Ein hierin erfahrener Amalgamirer entnimmt kleine Mengen von verschiedenen Stellen der Torta, zusammen 0,5 bis 1 kg, und übergiebt sie dem Vorsteher (*capitano*) des Werkes, welcher sie in einem aufgeschnittenen Ochsenhorn mit Wasser zerdrückt und durch eine schwankende Bewegung verwäscht, so dass das Amalgam in fein vertheilter Form schliesslich zum Vorschein kommt, dessen Beschaffenheit zu untersuchen ist, welches durch den Amalgamirmeister geschieht.

Für den richtigen Verlauf der Arbeit ist die Consistenz der Erzmasse von grosser Wichtigkeit. Denn, wie Napier bemerkt, darf die Torta beim Zusatz des Quecksilbers nicht zu nass sein, denn sonst würde sich jenes wieder zu grösseren Kugeln vereinigen. Das Verwaschen einer Probe geschieht an anderen Orten auch in einer Thonschüssel oder in einer Kalabasche.

Der bei der zuvor beschriebenen Probe bleibende pulverige, Amalgam enthaltende Rückstand, der etwa 15 g beträgt, lässt drei horizontale Schichten unterscheiden; durch geschickte Behandlung bringt man den Theil, welcher das meiste Quecksilber enthält, auf die eine Seite, kleine zusammenhängende Kugeln, von einem Ring silberweissen Pulvers umgeben. Diese Kugeln werden zwischen dem Daumen der linken Hand und der Gefässwand gepresst, wobei, wenn alles gut in Ordnung ist, nach dem Aufhören des Druckes Amalgam der Hand anhaften bleibt, aber sogleich sich ablöst, wenn man mit dem Daumen das übrige Quecksilber leicht streift. In diesem Falle ist der Zusatz von 1 bis 2 Cargas Magistral (à 136 kg) vorgeschrieben, wobei die Menge jedoch von der Lufttemperatur abhängig ist, und erst nach dem Durcharbeiten der Torta durch die Arbeiter ihr zugesetzt wird. (Im März bis Juni war die Temperatur von 8 bis 2 Uhr 15,5° bis 26,7° C.) Nach dem Durcharbeiten, welches durch 12 Arbeiter in etwa einer Stunde ausgeführt wird, macht man wieder eine Probe (*tentädura*), und wenn diese gleich der ersten ausfällt, wird der Magistralzusatz gegeben. Bei dem Incorporiren wird mittelst tiefer Einschnitte untersucht, ob sich Quecksilber an einzelnen Stellen des Bodens angesammelt hat, was nicht stattfinden darf. Hierauf folgt das Durchtreten der Torta durch Pferde, das Zusammenschaufeln zu einem runden Haufen, und das Kehren der nächsten Umgebung; der Tentadurero macht nun mit einer feuchten Schaufel eine Stelle der Torta glatt und schreibt *H* darauf (d. h. *incorporo*), und hiermit ist die Arbeit des ersten Tages beendigt.

Am folgenden Tage lässt man die Torta ruhen (*reposar*). Ein sorgsamer Amalgamirer hat eine Waschprobe gemacht, aber nur, wenn starke Nachfrage nach Silber ist. Am dritten Tage nach dem Incorporo, gegen Abend, wird der äussere Rand der Torta in einer Breite von 0,6 m abgestochen und nach der Mitte hingeworfen, und das Durcharbeiten mit Hülfe von sechs Pferden wiederholt. Wenn die Masse, wie gewöhnlich, in dieser Zeit erhärtet ist, wird Wasser mit Sorgfalt darüber gegossen, das Ganze durch Pferde gemischt. Eine abermalige Probe zeigt nun kein flüssiges Quecksilber mehr, sondern glänzendes festes Amalgam, theilweise sehr fein vertheilt, eine Augenbraue (*ceja*) oder einen Bogen an dem oberen Theile des gewaschenen Products bildend. Gewöhnlich nennt man Amalgam dieser Art *limadura* (Feile), weil es wie Silberfeile aussieht. Ist die Ceja schleimig und zähe beim Berühren und giebt dabei Kügelchen von silberweissem Quecksilber aus, welche langsam ab-

fliessen, so muss Magistral hinzugefügt werden (1 bis 2 Cargas). Ist hingegen die ganze Ceja trocknes, hartes Amalgam geworden, so wird die zweite Portion Quecksilber (ein *cebo*) zugesetzt, die sich auf 205 kg beläuft, so dass die Torta nun im Ganzen 864 kg erhalten hat. Ist nach wiederholtem Durchschaufeln die Ceja noch hart, so giebt man noch zwei Cargas Magistral nach, wodurch sich das Quecksilber mit einem blaugrauen Hauch bedeckt, und die Amalgamation beschleunigt wird. Nach dem Durchtreten durch sechs Pferde erhält die Torta eine Marke, die den Tag der letzten Bearbeitung bezeichnet. Am vierten Tage bleibt sie ruhig liegen, am fünften wird sie geprüft und wie am dritten behandelt, jedoch ohne Zusatz von Quecksilber oder Magistral, falls nicht die Ceja sich beim Reiben mit dem Daumen hart und rauh anfühlt, was eine Carga Magistralzusatz nöthig macht. Auch am sechsten Tage (ein *dies non*) geschieht nichts, am siebenten wiederholt sich die Arbeit von sechs Pferden; findet man aber, dass der Process träge fortschreitet, so nimmt man 12 Pferde und noch 1 bis 2 Cargas Magistral zu Hülfe. Der achte ist ein Ruhetag, am neunten fehlt die Ceja, das Amalgam ist so trocken, dass sich flüssiges Quecksilber nur mühsam herauspressen lässt, und nun nimmt man an, dass sämmtliches Silber amalgamirt sei (*rendido*).

Nach Lyon sind in Zacatecas im Sommer 12 bis 15, im Winter 20 bis 25 Tage im Durchschnitt erforderlich, den Process zu vollenden, was auch mit den Angaben von Laur von der Hacienda de la Granja stimmt, welche die reichen Erze der Grube Quebradillas verhüttet.

Das Durchtreten (*repaso*) der Torta geschieht in Zacatecas immer durch Pferde, und nur dann schaufeln Arbeiter sie um, wenn sie klein ist oder überschüssige Sulfate enthält. In Guanaxuato benutzt man Maulthiere an Stelle der dort theureren Pferde. Für die Repasos giebt es im Allgemeinen keine bestimmte Regel, denn man richtet sich nach dem Gang des Processes (*beneficio*). Die statt der Thiere versuchten mehrfachen mechanischen Einrichtungen haben sich nach Newall nicht bewährt.

Die Torta ist nun reif für den Zusatz der letzten Portion Quecksilber, welche das feste Amalgam für den Zweck des Waschens hinreichend flüssig macht, und das Bad, *el baño*, heisst. Dazu gehören 7 Thle. auf 2000 Thle. Erz, d. h. im Ganzen 190 kg für die Torta von 61 000 kg. Bei sehr trocknem Amalgam werden jedoch wohl 227 kg Quecksilber erfordert. Das Incorporiren geschieht in der beschriebenen Art.

Somit enthält die Torta:

60 Montones Erz à 907 kg	. . .	54 420 kg
150 Fanegas Saltierra	Chlornatrium	3 403 „
	erd. Theile .	27 224 „
Magistral		1 770 „
Quecksilber (ohne das Bad)		658 „
		87 475 kg

Das Bad wird an dem Tage, der zum Verwaschen der Torta bestimmt ist, gegeben, bloss bei grosser Festigkeit des Amalgams pflegt man ein oder zwei Tage vorher noch ein vorläufiges Bad und dann ein Repaso einzuschalten. Hier und da wird nicht die ganze Quecksilbermenge des Bades der Torta, sondern ein Theil erst im Waschbottich zugesetzt, ein neuerlich in Guanaxuato übliches Verfahren, wo man durch eine Rinne (*camon*) den Erzschlamm, der zuvor dünner gemacht ist, von der Torta in den Lavadero leitet. Auch Newall hebt die verschiedene Natur der Erze von Guanaxuato und Zacatecas hervor, welche die eigenthümlichen Abweichungen in der Behandlung beider erklären. Die ersteren variiren nicht sehr, enthalten nur Gold und einfachere und minder reichliche Metallverbindungen als die letzteren.

Um das Gold in der Arrastre zu sammeln, werden die Erze in Guanaxuato viel feiner gemahlen, und bei dem Reichthum erdiger Stoffe ist der Erzschlamm weit zäher. Deshalb sind dort drei Tinas im Lavadero nöthig, um das Amalgam abzuscheiden, die Tortas müssen für die Repasos dünner sein, und die Marmajas sind geringfügig.

Zusätze, betreffend die Amalgamation in Zacatecas etc. Nach Sonneschmid werden an manchen Orten Erze, welche viel Schwefelkies enthalten, in Haufen von 25 bis 50 Tonnen (à 1000 kg) geröstet; sie lassen sich dann leichter pochen, mahlen und amalgamiren.

Die flachen, runden Erzhaufen, welche nach Duport Tortas heissen, nach Clement diesen Namen aber erst im Laufe der Bearbeitung erhalten, variiren in der Grösse. In Guanaxuato enthält die Torta oft 120 000 kg, während sie in Fresnillo etwa eben so gross wie in Zacatecas ist. Nach Duport ist der Durchmesser einer Torta von 70 000 kg = 15 m, bei einer Höhe von 0,25 m. Nach Laur soll letztere nie 0,3 m überschreiten, weil die Amalgamation an der Oberfläche und schneller erfolge, als im Innern, und das Durcharbeiten bei grosser Dicke nicht so vollständig möglich sei. Dagegen behauptet Newall, dass die durchschnittliche Höhe einer Torta 0,6 m sei, dass bei 0,3 m die Ausdehnung des Patio eine enorme sein würde, dass überhaupt in diesem Punkte keine bestimmte Regel herrsche.

Die Consistenz der Erzmasse soll der Art sein, dass die Pferde bis zur Grundlage hindurchtreten; nach Laur müssen ihre Eindrücke einige Secunden sichtbar bleiben, nach Newall sollen sie es dauernd sein. Die Zeit für das Abtrocknen des Schlammes, nachdem er die Arrastre verlassen, schwankt nach der Witterung.

Seit man reineres Salz (aus dem Meere oder Salzseen) benutzt, hat man nicht mehr zu fürchten, dass eine Beimischung von Natron- und Kalkcarbonat einen Theil Magistral zersetze und unwirksam mache. Nach Richter ist die Menge des Salzes in Guanaxuato bei Erzen von

0,09 Proc. Silber = 3,1 Proc.
0,109 „ „ = 3,5 „
0,125 „ „ = 3,9 „

Nach Laur werden 3,25 bis 4,30 Proc. Salz verwendet, je nach der Menge der im Erz enthaltenen Schwefelverbindungen.

Für die minder schwefelreichen Erze von Guanaxuato beträgt der Magistralzusatz 0,6 Proc. Seine Menge richtet sich nicht, wie Laur sagt, nach der des Salzes, sondern nach der Natur des Erzes, und hängt auch von der Lufttemperatur ab, während Salz stets im Ueberschusse vorhanden ist. Ebenso wenig ist die Angabe Laur's begründet, dass dasselbe Erz im Winter halb so viel Magistral erfordere wie im Sommer.

Der letzte Quecksilberzusatz (*baño*) fällt jetzt auf denjenigen Werken fort, wo man gleich von vornherein 8 Thle. Quecksilber auf 1 Thl. Silber der Torta beimischt.

Zu Ramos und Fresnillo vollzieht sich der Process bei reichen geschwefelten Erzen in 8 bis 12 Tagen; an letzterem Orte verlangen Colorados, reich an Chlor- und Bromsilber, zuweilen 60 Tage bis zu vollständiger Amalgambildung. Grosse Tortas liegen zu Guanaxuato auch wohl 40 Tage, und im Allgemeinen steht fest, dass, je höher die Temperatur, um so kürzer die Zeit.

Ersatz der Pferde durch mechanische Vorrichtungen. An einigen Orten geschieht dies durch den Alacran (Scorpion), indem in der Mitte der Torta ein senkrechter Pfosten steht, an welchem ein Arm mit einem oder zwei schweren Rädern befestigt ist, der durch zwei Maulthiere in Bewegung gesetzt wird, wobei man die letztere abwechselnd in entgegengesetzter Richtung vor sich gehen lässt.

Auf den Almada- und Tiritowerken bei Alamos in Sonora wendet man eine von Th. Conant 1873 eingeführte mechanische Knetvorrichtung an, bei welcher der Baum, an den die Maulthiere gespannt werden, mit einer Anzahl Räder in gleichen Abständen versehen ist, der Art, dass beim Umgang ihre Bahnen sich stetig schneiden. Ob derartige Mittel für die Bearbeitung der Tortas den Vorzug verdienen, ist zweifelhaft, nur das ist sicher, dass bei der gewöhnlichen Arbeit die Thiere immer von der salzigen Masse lecken, und in Folge der Metallsalze früh daraufgehen, auch durch die Wirkung dieser Salze Geschwüre an den Hufen bekommen. Im Magen todter Pferde hat man Amalgam gefunden, während ein schädlicher Einfluss des Quecksilbers auf Menschen oder Thiere nicht bekannt ist.

Die Probirmethoden. Mit dem Worte *tentadura* (Probe) bezeichnet man auch in Mexico die Art, Erze unbekannter Natur zu untersuchen, was so geschieht: Das feine Erz wird mit Pulver gemengt, befeuchtet, zu einem länglichen Stück geformt und auf einem Steine entzündet. Nach der Verbrennung wird der Rückstand in einem Hornlöffel gewaschen und mit Quecksilber in geschickter Art behandelt, wodurch man Silberamalgam erhält, dessen Menge eine ungefähre Vorstellung von dem Silbergehalt des Erzes giebt. Man muss gestehen, dass eine solche Silberprobe keine Bereicherung der europäischen Docimasie vorstellt.

Duport giebt folgende Beschreibung der Tentadura, wie sie mit der Torta nach dem früher Gesagten wiederholt angestellt wird. Bei dem Verwaschen des Erzschlammes bleiben metallische Theile und Quecksilber zurück. Indem man etwas Wasser darauf bringt, das Gefäss wiegt und in gelinde Bewegung versetzt, ordnet sich sein Inhalt so, dass an der oberen Ecke das Quecksilber liegt, welches modificirt (ausgestossen, *desecho*) und fein vertheilt ist; dann ein wenig Amalgam in feinen Körnern, *limadura* genannt; hierauf der metallische Schlich (*asiento*) und zu unterst das flüssige Quecksilber oder das bereits erstarrte Amalgam. Nachdem der Probirer die Limadura vom Schlich getrennt hat, reibt er jene, indem er den Daumen gegen das Gefäss drückt, und urtheilt nach der grösseren oder geringeren Schwierigkeit, mit welcher es in den Zustand trockneren Amalgams (*pasillas*) übergeht, und nach seiner Farbe. Die Probe, welche nach dem ersten Zusatz des Quecksilbers genommen wird, ergiebt nur flüssiges Quecksilber am Boden, falls die Erze nicht reich an gediegen Silber waren, an der oberen Ecke etwas fein zertheiltes Quecksilber und einen Anflug von Limadura. Bei der ersten Probe muss das Aussehen des Quecksilbers sorgfältig beobachtet werden. Besitzt es seine natürliche Farbe oder hat die Oberfläche einen bronzeartigen Teint, so geht der Process langsam, oder die Torta geht, wie man sich ausdrückt, kalt (*frio*). Ist die Quecksilberfläche etwas grau, so geht die Arbeit gut. Ist sie aber dunkel, und zeigt sich in der Probe oben ein graues Pulver, welches sich beim Reiben nicht zu Kügelchen vereinigt, so geht der Process zu rasch, das Quecksilber wird zu stark angegriffen, die Torta geht heiss (*caliente*). Ist die Menge des Magistrals eine solche, dass der Process regelrecht fortschreitet, so findet sich Amalgam in dem flüssigen Quecksilber 24 Stunden nach dem Incorporiren der ersten Portion; beim Drücken bemerkt man nur wenig Desecho am anderen Ende, wo es durch mehr und festere Limadura ersetzt ist, die sich durch Reiben in Pasillas verwandelt.

Laur beschreibt die Kennzeichen der Amalgamation bei den Proben in ähnlicher Art wie Duport, fügt aber noch folgende hinzu: Die Quecksilberkugel hat 24 Stunden nach dem Incorporiren eine entschieden perlgraue Farbe; zeigt sich beim Reiben unter Wasser eine graue Trübung, so darf dieselbe nur schwach sein. Wird die Kugel stark gedrückt, so kommt Amalgam zum Vorschein. Ferner bemerkt Laur, dass, so lange Silber unamalgamirt vorhanden ist, Quecksilberkugeln sich aus dem Schlich pressen lassen, da beide nur so lange adhäriren, bis alles Silber amalgamirt ist.

Nach Napier macht man täglich drei Proben von jeder Torta, eine Morgens vor dem Repaso, die zweite im Verlauf desselben, und die dritte nach seinem Schluss. Auch behauptet er, dass der Process immer an der Oberfläche am schnellsten sich vollende, wo die Masse der Luft und dem Licht ausgesetzt ist.

Mit Ausnahme einiger anomaler Fälle stimmen erfahrene Amalgamirer in ihrem Urtheil über die durch die Proben gelieferten Kennzeichen überein, nicht aber bezüglich der Periode, in welcher der Process sich vollendet, was zu grossen Differenzen im Silberausbringen Anlass giebt, Differenzen, welche bei dieserhalb angestellten Versuchen bis auf 7 Proc. gingen.

Contreras deutet an, wie vortheilhaft es sei, wenn man den Punkt, bis zu welchem die Amalgamation fortgeschritten sei, durch Bestimmung des Silbers in den kleinen Amalgamballen (*pella*) ermittele, die bei dem successiven Probiren in gewöhnlicher Art erhalten werden. Sobald dieser Gehalt (nach Zusatz des gesammten Quecksilbers) constant sei, müsse man schliessen, dass sämmtliches Silber amalgamirt sei.

Es ist nach Newall geradezu unmöglich, das Ansehen des Quecksilbers und des Amalgams in der Tentadura mit Worten zu beschreiben, da die Erscheinungen unendlich wechseln. Jedes Erz scheint eine besondere Behandlung zu verlangen, und jeder Amalgamirmeister hat seine eigene Methode. Daher ist es zu erklären, dass die Angaben über den Patioprocess sich mitunter widersprechen. Newall theilt seine eigenen achtjährigen Erfahrungen an Erzen von Zacatecas mit und beschreibt die Erscheinungen eines guten Beneficio bei Erzen, die im Allgemeinen Negros sind. Er sagt, dass nach Zusatz des Quecksilbers bei der ersten Probe die Kennzeichen eines guten Incorporo folgende seien: Das Quecksilber ist in Kugeln verschiedener Grösse vertheilt, oben die kleinsten, zu unterst die grösseren. Der obere Anflug (Ceja) besteht aus solchen Kügelchen, welche bei gelindem Druck eine gewisse Anziehung gegen einander zeigen und längliche Kugeln bilden, welche schnell zu Boden fliessen; einzelne kleine Kugeln hängen aneinander und bilden gleichsam eine Kette (*encadena*). Werden diese Partikel stärker gedrückt, so bleibt ein Theil Quecksilber am Ballen der Hand sitzen; bei gelindem Reiben nehmen die Kugeln ihr natürliches Ansehen an und fliessen zu einer einzigen grösseren zusammen, deren Farbe eine hell perlgraue ist, welche womöglich während des ganzen Processes dauernd sein muss. Bei manchen Erzen ist dies aber unmöglich, und bei Anwendung von Kupfervitriol sieht die Queeksilberkugel (*cuerpo*) immer gelblich aus.

Wenn die 3 Thle. Quecksilber für je 16 Thle. Silber zugesetzt sind, erscheint Silberamalgam in der Ceja nicht vor dem vierten oder fünften Tage, und bisweilen auch dann noch nicht. Es soll glänzend, fest und lichtgrau sein, in den nächstfolgenden Tagen in den Zustand trocknen Amalgams (Limadura) übergehen, dessen Grösse bis zur Mitte des Processes zunimmt, wobei die Flüssigkeit der Kugel sich vermindert. Man sagt dann, der Cuerpo sei *borracho* (trunken), weil das Metall beim Fliessen Hin- und Herbewegungen macht. Von da bis zu Ende verkleinert sich die Limadura und es bleibt zuletzt eine dünne Haut, wie am ersten Tage nach dem Incorporo. Dann ist die Torta *rendida* (erobert).

Oft erweisen sich zwei Tortas unter gleichen Umständen beim Beneficio doch verschieden. Newall glaubt auch, dass bei sorgfältiger Wartung der Verlust an Quecksilber 1,25 Thle. gegen 1 Thl. Silber und der des letzteren 8 bis 12 Proc. nicht überschreiten würde.

Derselbe ist überzeugt, dass der Patioprosess, wenn er sorgsam studirt und verbessert wird, für alle Erze, die nicht allzuviel Zink, Antimon, Arsen oder Haloidsalze des Silbers führen, anwendbar sei.

Einfluss der Natur des Erzes. Nach Laur haben Erze, welche durch den Patioprocess zu Gute gemacht werden, stets eine einfache Zusammensetzung, und heissen *metales nobles.* Die Silbererze, welche hierher gehören, folgen in dem Maasse ihrer Zersetzbarkeit so auf einander, dass Silberglanz am leichtesten, Sprödglaserz, Polybasit und gewisse silberhaltige Kupfer- und Eisenkiese (sicherlich Gemenge) weniger leicht zersetzt werden. Dagegen sind silberhaltiger Arsenikkies (Gemenge), lichtes Rothgültigerz, Chlor-, Brom- und Jodsilber (*plata ceniza, plata verde*), silberhaltiger Tennantit (Fahlerz), Bournonit, Blende, Bleiglanz und gewisse silberhaltige Eisen- und Kupferkiese unzersetzbar durch den Patioprocess. Dahingegen behauptet Sonneschmid, kein Erz eigne sich besser für jenen, als das Chlorid (Silberhornerz). Nach Duport zersetzt sich lichtes Rothgültig (Arsensilberblende) schwerer als dunkles (Antimonsilberblende).

Wir müssen nothwendig die Bemerkung machen, dass die Angaben von Laur allen wissenschaftlichen Erfahrungen widersprechen, und dass Rothgültigerz und Fahlerz, wenn auch schwerer als die Haloidsalze, doch durch die Einwirkung des Kupferchlorids, des Chlornatriums und des Quecksilbers zerlegt werden, was sich vom Chlorid als von selbst versteht.

Nach Newall sind Bleiglanz, Eisen- und Kupferkies nicht indifferent bei dem Patioprocess, obwohl sie einen Theil Kupfersulfat zersetzen, können sie selbst zersetzt werden, besonders wenn nicht zuviel Kupfer zugegen ist. Er verarbeitete Erze dieser Art, und erhielt 15 bis 20 Proc. weniger Silber als die Probe (Cupellation) ergeben hatte.

Enthalten die Erze bloss zersetzbare Silberverbindungen, so ist der Process um so vollständiger, je feiner vertheilt jene im Gestein sind. Dieser Umstand ist besonders wichtig bei Vorherrschen von Silberglanz, dessen Geschmeidigkeit das Feinmahlen erschwert, da er sich, wenn er in derben Parthien vorkommt, in der Arrastre in dünne Blättchen verwandelt, die nur oberflächlich angegriffen werden. Daher werden grössere Partikel dieses Erzes auf gut geleiteten Werken einer Handscheidung unterzogen oder durch nasse Aufbereitung gesondert.

Was den Einfluss der Begleiter auf den Process anlangt, so sagt Laur, Quarz und Silicate seien für denselben am günstigten, Thon mache den Erzschlamm zähe und plastisch und vertheile das Quecksilber in äusserster Feinheit, so dass viel von ihm verloren gehe; Dolomit sei indifferent, Kalkspath hingegen zersetze Magistral und erschwere die Amalgamation; Eisenkies veranlasse einen grossen Verbrauch von Magi-

stral, und veranlasse so eine lebhafte Reaction in der Torta; Kupferkies erhöhe dieselbe gleichfalls, verlange nämlich auch einen grösseren Magistralzusatz, im Allgemeinen werde er erst nach einigen Tagen angegriffen; Zinkblende gehöre zu den schlimmsten Begleitern des Erzes, erkälte die Torta und zwinge zu einem Uebermaass von Magistral, welches sofort zerlegt werde, der Process verlaufe unregelmässig, und lasse sich nur durchführen, wenn man die Torta stets heiss erhalte; es sei schwer, blendehaltige Erze zu behandeln, ohne 175 bis 180 Thle. Quecksilber auf 100 Thle. Silber zu verlieren. (Obwohl eine Temperaturerhöhung in der Torta in Folge der chemischen Reactionen wahrscheinlich ist, sind die Ausdrücke kalt und heiss immer nur im technischen Sinne für langsames und rasches Fortschreiten des Processes zu verstehen. In gleichem Sinne spricht man von *minerales frios* und *calientes*, d. h. von schwer und leicht zu amalgamirenden Erzen.) Deshalb werden blendereiche Erze, wie die von Tasco, vor dem Patioprocess mit 1 bis 2 Proc. Kochsalz geröstet, und es können der dadurch entstehenden Kosten wegen nur Erze von mindestens 0,15 Proc. Silber mit Vortheil auf diese Art verhüttet werden.

Einfluss der Vertheilung der Erze. Wie angeführt, werden die Erze von Zacatecas nicht so fein gemahlen wie die von Guanaxuato, weil der Silbergehalt die Kosten der vermehrten Arbeit nicht ausgleicht. Es ist hierbei jedoch zu bemerken, dass die meisten Werke von Zacatecas die Erze nach einer bestimmten Taxe (*maquila*) verarbeiten und das Silber an die Grubenbesitzer zurückschicken, während in Guanaxuato die Erze von den Gruben gekauft werden. Daher muss auf jenen das Quantum der verarbeiteten Erze die Hauptsache sein, während auf letzteren ausserdem das Silberausbringen in Betracht kommt.

Dass Kochsalz im Ueberschuss vorhanden sein müsse, wenn der Process regelmässigen Verlauf nehmen soll, versteht sich aus theoretischen Gründen von selbst und wird durch die Praxis bestätigt, und nur der Kostenpunkt könnte diesen Ueberschuss beschränken.

Während der Zusatz des Magistrals in der Regel erst später erfolgt, sieht man auch Salz und Magistral gleichzeitig anwenden.

Ein Magistralüberschuss veranlasst Erwärmung der Torta und Quecksilberverlust, d. h. das überschüssige Kupferchlorid bildet mit dem Quecksilber Kupfer- und Quecksilberchlorür. Wie angeführt, erfordern die Erze von Zacatecas und Fresnillo, welche reich an Schwefelverbindungen sind, mehr Magistral als die von Guanaxuato; bei Behandlung jener wird die Torta eher heiss gehalten; erfahrene Männer haben aber gefunden, dass dies auch für die letztgenannten am besten sei, weil man Zeit spart und ohne grösseren Quecksilberaufwand mehr Silber gewinnt. Es ist wohl unnütz, dem wissenschaftlichen Metallurgen die Gründe für diese Erfahrung hier auseinander zu setzen.

Wenn die Torta zu kalt geht, helfen häufigere Repasos oder ein weiterer Zusatz von Magistral ab. Im entgegengesetzten Fall lässt man sie einige Tage (ohne Repasos) in Ruhe oder fügt Kalk oder Holzasche

hinzu; das erstere dann, wenn die Erze viel Schwefelmetalle enthalten, das letztere, wenn sie ärmer an solchen sind. Im Gegensatz dazu hat Newall gefunden, dass ein Repaso nach dem Kalkzusatz, wenn die Torta heiss ist, sehr vortheilhaft sei, da er die Unterbrechung des Processes verhindere; dies finde aber keine Anwendung auf Colorados (heisse Erze). Sonneschmid macht darauf aufmerksam, den Kalk nur fein zertheilt anzuwenden, weil man bei gröberem Pulver zu fürchten habe, dass seine abkühlende Wirkung nach dem Auftreten jener Anzeichen noch fortdauere, welche eine vollständige Amalgamation des Silbers zu erkennen geben. Nach Napier benutzt man an einigen Orten anstatt des Kalks Kupfer, aus dem Sulfat durch Eisen gefällt; ein Ueberschuss desselben soll bloss zeitweilig den Process unterbrechen, und die Silberausbeute nicht vermindern, während allzuviel Kalk jenen vollständig hemme und einen neuen Zusatz von Magistral bedinge. Auch eine Beimischung von Eisen oder Zink in Form von Feilspähnen kühlt die Torta, vermindert den Verbrauch von Quecksilber und erhöht die Silberausbeute bei Erzen, welche viel Chlorsilber etc. enthalten. Man versichert aber, dass die Werkmeister solche Hülfsmittel immer fürchten, da sie behaupten, der Process werde verzögert, die Menge des Silbers vermindert, ohne dass das nutzlos angewandte Quecksilber sich wiedergewinnen lasse.

Verfolgt man die vorstehenden Angaben vom chemischen Standpunkte näher, so leuchtet zunächst ein, dass der Zustand der Torta, welcher als „zu heiss“ bezeichnet wird, bloss darin bestehen kann, dass in Folge eines Ueberschusses von Magistral, d. h. von Kupferchlorid, nicht nur die Bildung des Chlorsilbers und die Zersetzung desselben durch Quecksilber, also die Bildung von Quecksilberchlorür und Silberamalgam lebhaft vor sich geht, mithin die Reactionen des Patioprocesses gut verlaufen, sondern auch, dass überschüssiges Kupferchlorid durch einen Theil Quecksilber zersetzt, und Kupferchlorür und Quecksilberchlorür gebildet werden, somit in letzterem ein Theil des Metalls nutzlos verbraucht wird. Kalk nimmt den Ueberschuss des Kupferchlorürs durch Bildung von Kupferhydroxyd und Carbonat fort, kann aber auch das für den Process erforderliche Kupferchlorid zersetzen und dadurch ihn unterbrechen. Kupfer, Eisen oder Zink können aber in doppelter Weise reagiren; einmal werden sie Kupferchlorid zu Chlorür reduciren, andererseits werden sie, gleich dem Quecksilber, Chlorsilber zerlegen und die Amalgambildung befördern.

Die Repasos. H. Macintosh hat zu Guadalupe y Calvo vergleichende Versuche mit zwei Tortas angestellt, die in Qualität und Quantität gleich waren. Die eine erhielt acht Repasos von 6- bis 8stündiger Dauer in Zwischenräumen von drei bis vier Tagen; die andere wurde mit einer gleichen Zahl Maulthieren Tag und Nacht ununterbrochen bearbeitet. Es ergab sich für letztere eine grosse Zeitersparniss, die Ausbeute an Silber und der Quecksilberverbrauch waren bei beiden fast

gleich, allein die verdoppelte Arbeit der Thiere liess den Vortheil der Zeitersparniss nicht zur Geltung kommen. Im ersten Falle war der Process in 27 Tagen, im letzten in 80 Stunden vollendet.

Nach Laur haben zu häufige Repasos den Nachtheil, dass die Limadura verschwindet und der Probirer somit des Kennzeichens für die Leitung des Processes entbehrt. In diesem Falle lässt man im Sommer bei einigermaassen reichen Erzen die Torta zwei bis drei Tage liegen, wonach die Limadura wieder zum Vorschein kommt und der Process regelmässig weiter geht, während man im Winter und bei armen Erzen Gefahr läuft, die Torta durch häufige Repasos heiss zu machen.

Der Patioprocess heisst *beneficio de curtido*, wenn man das Quecksilber erst einige Tage nach dem Salz- und Magistralzusatz hinzufügt. Einerseits wird behauptet, dass dies den Quecksilberverlust vermindere und das Silberausbringen erhöhe, während von anderer Seite das Gegentheil versichert wird. Doch muss dies Verfahren wohl nicht vortheilhaft befunden sein, denn als Duport sein Werk schrieb, war es fast überall aufgegeben.

Die Amalgambildung im Laufe des Processes. Ueber diesen wichtigen Punkt hat besonders Laur Bemerkungen mitgetheilt. Danach findet die Amalgambildung nicht in gleichmässig fortschreitendem Verhältniss statt, sondern sehr lebhaft im Anfang und sehr schwach gegen Ende des Processes. So sieht man zu Fresnillo in der guten Jahreszeit gewöhnlich, dass die erste der Torta einverleibte Portion Quecksilber nach 48 Stunden ganz in trocknes Amalgam verwandelt ist und zwei Drittel der vollen Silbermenge enthält. Die dortigen Azugueros behaupten, dass bei gutartigen Erzen, deren Silber in zwölf Tagen extrahirt ist, die Hälfte sich nach zwei Tagen im Quecksilber befinde. Versuche an einer Torta von reichen Erzen zu Guanaxuato, welche bei Beginn des Processes die gesammte Menge Quecksilber erhalten hatte, ergaben folgende procentische Quantitäten des schliesslich ausgebrachten Silbergehaltes:

Nach 12 Tagen	92,79 Proc.
„ 25 „	97,55 „
„ 27 „	98,84 „
„ 28 „	99,70 „
„ 33 „	100 „

Die Anwendung von Kupferamalgam statt Quecksilber soll zuerst zu Guadalupe y Calao durch einen deutschen Hüttenmann, Luckner, versucht sein. Es bestätigt sich auch die Annahme, dass das Kupfer das Chlorsilber zerlege, und dadurch die Bildung des Quecksilberchlorürs, also den Quecksilberverlust, verhüte. Man hat indessen statt des Amalgams auch gefälltes Kupfer benutzt, und aus Versuchen in grossem Maassstabe ergiebt sich, dass man 30 Proc. des Silbers in der Torta an Kupfer hinzusetzen soll.

Wird hierbei Kupferchlorür gebildet ($2\,AgCl : 2\,Cu = Cu^2Cl^2, 2\,Ag$), wie dies schon von Karsten nachgewiesen, so erfordern 100 Thle. Silber 60 Thle. Kupfer; man sollte deshalb glauben, bei der erwähnten Anwendung des Kupfers sei Kupferchlorid entstanden ($2\,AgCl : Cu = CuCl^2; 2\,Ag$), eine Annahme, die jedoch nach allem Bekannten unstatthaft erscheint. Allein dieser Gegenstand erfordert noch weitere Untersuchungen, weil Karsten (S. 24) erklärt, dass aus Chlorsilber bei gleichzeitiger Einwirkung aus Kupfer und Quecksilber nur Quecksilberchlorür entstehe.

Duport beschreibt das Verfahren. Das Erz wird mit 4,5 Proc. Seesalz vermischt und erhält dann einen Repaso. Nach 24 Stunden wird Kupferamalgam hinzugesetzt, so dass auf 1 Thl. Silber in der Torta 5,5 bis 6 Thle. Quecksilber und 0,33 bis 0,33 Thle. Kupfer kommen.

Dies ist annähernd das Verhältniss

$$2\,Ag : 6\,Hg : Cu,$$

wonach der Process sein könnte:

$$2\,AgCl : Cu : 6\,Hg = CuCl^2;\ 2\,AgHg^3.$$

Das Kupferamalgam stellt man aus trocknem Amalgam und Quecksilber dar (wie jenes, ist weiterhin gesagt). Es wird der Torta mit 0,25 Proc. Kupfersulfat vom Gewicht des Erzes hinzugefügt; die Torta wird alle zwei bis drei Tage Repasos unterworfen und nach drei oder vier Wochen ist die Arbeit beendigt, welche keiner fortwährenden Aufsicht bedarf, wie die gewöhnliche. Das flüssige kupferhaltige Quecksilber erstarrt in dem Maasse, als sich Silberamalgam bildet, und wird immer heller von Farbe. Nach 10 Tagen gleicht das Amalgam bei der Probe dem des gewöhnlichen Processes, und das erhaltene güldische Silber enthält nur 2 bis 4 Proc. Kupfer. Der Erzschlamm vom Verwaschen im Lavadero wird geschlämmt und liefert einen Rückstand metallischer Schwefelverbindungen, die reich an Kupferkies sind. Diesen Schlich trocknet man, röstet ihn im Flammofen mit 15 Proc. Salz und 10 Proc. Eisenvitriol und behandelt das Product in Fässern, unter Umdrehen derselben, mit Wasser, Eisen und Quecksilber. Die Fässer machen 18 Umdrehungen in der Minute und sind 24 Stunden in Bewegung. Jedes einzelne wird im Verhältniss von 1 Thl. runden Schmiedeeisenstücken, 3 Thln. Quecksilber und 5 Thln. Schlich beschickt. Man gewinnt ein sehr flüssiges Amalgam, welches beim Pressen $2^1/_2$ Thle. Quecksilber abgiebt und im Durchschnitt aus 89 Proc. Quecksilber, 10,5 Kupfer und 0,5 Proc. Silber besteht.

Durch diese Anwendung von Kupferamalgam wird der Quecksilberverlust auf 63 Proc. des ausgebrachten Silbers vermindert.

Das Verwaschen der Tortas. In Zacatecas wird die Masse auf Handtragen, jede von zwei Arbeitern, in das Waschhaus (*lavadero*) transportirt, welches ein, zwei oder mehr Bottiche enthält[1]). Zu Guana-

[1]) Ihre Construction ist einfach. Eine Abbildung giebt u. A. Duport.

xuato wird die Tarta nach Laur vorher mit Wasser übergossen und $1^1/_2$ bis 2 Stunden durch Maulthiere bearbeitet. In La Sauceda ist der Waschbottich (*tina*) kreisrund, aus fester Mauerung aufgeführt und bis 0,76 m über dem Fussboden mit Holz ausgekleidet, während sein Boden aus einem einzigen Stein besteht, der sich von den Seiten nach der Mitte zu um 0,23 m vertieft. Dieser Bottich hat innen 2,7 m im Durchmesser und 2,28 m Tiefe. Die kreuzweise an dem Schaft befestigten Arme sind 2,6 m lang, während die Länge der aufrechtstehenden an ihnen befestigten Flügel 1,8 m beträgt, und deren untere Enden 0,12 m vom Boden abstehen. Die Spundöffnung, 0,15 m weit, liegt 0,46 m über dem Boden.

In Zacatecas bedient man sich nach Duport (1843) eines einzelnen Bottichs, und gemäss der gröberen Beschaffenheit des Erzes muss die Bewegung lebhafter sein, was beides zur Folge hat, dass Theile von Amalgam mit dem Erzschlamm fortgeführt werden. Durch Verwaschen desselben auf der Planilla gewinnt man nur ein Bruchtheil.

Da wo im Lavadero zwei Bottiche vorhanden sind, theilt man die Torta in acht Theile, von denen je einer gleichzeitig in den Bottichen gewaschen wird. Nach Laur kann auf diese Art in Zacatecas eine Torta von 79 400 kg im Sommer in 18, im Winter in 24 Stunden verwaschen werden, wobei warmes Wasser die Arbeit sehr erleichtert.

Nach Laur steigt nach Verwaschen der Torta ein Arbeiter in den Bottich und entfernt die Rückstände, welche aus Schwefelmetallen, groben Körnern von Goldamalgam und überschüssigem Quecksilber bestehen, indem er sich eines kleinen Gefässes aus Leder bedient. Diese Rückstände werden dann in grossen Holzschüsseln verwaschen, zuerst mit Wasser, dann mit Zusatz von Quecksilber, wenn dies nöthig ist, und für spätere Verarbeitung aufbewahrt.

An manchen Orten bestehen die Bottiche aus Holz und sind in die Erde versenkt, so dass ihr Rand dem Fussboden gleich ist, wobei aber viel Quecksilber verloren geht. Maulthiere drehen den Schaft, und zwar deren vier zu gleicher Zeit vier Stunden lang, wobei sie vier Umgänge in der Minute machen, und die in der Stunde in einem Bottich verwaschene Masse 3220 kg beträgt.

Auf der Hacienda de Rocha, Guanaxuato, wird in vier Bottichen gewaschen. Dieselben werden theilweise mit Wasser gefüllt, die Rührvorrichtung wird in Gang gesetzt, in den ersten Bottich werden nach und nach etwa 5000 kg Erz geschüttet, und dies wird in Zwischenräumen von zwei Stunden wiederholt. Das meiste Amalgam setzt sich im ersten Bottich ab, aus welchem der Inhalt successive in den zweiten, dritten und vierten gelangt, in welchem letzteren noch etwas zuvor suspendirtes Amalgam sich sammelt. Etwa 30 600 kg werden in dieser Art in 24 Stunden verwaschen. Dann werden die aus Amalgam und Erzschlich bestehenden Bodensätze der Bottiche, welche etwa $^1/_8$ vom Gewicht des Erzes betragen, in hölzerne Tröge von 1 m Durchmesser und 0,5 m Tiefe geschafft, und in Schalen (*bateas*) in einem grossen

Bottich (*apuradora*) weiter verwaschen. Der Arbeiter, der diese Procedur ausführt, ertheilt den Schalen eine schüttelnde Bewegung, indem er sie zugleich immer etwas in das Wasser eintaucht, welches den Erzschlich mit sich fortführt, wodurch das Amalgam von diesen Relaves frei wird. Dann bringt man das Amalgam in tiefen Schalen in die Azogueria und dort in einen grossen Steintrog (*pila*) von glatter Innenfläche. Zuweilen werden 150 bis 200 kg Quecksilber hinzugefügt, um das Amalgam flüssig zu machen, wobei Erztheilchen, welche an der Oberfläche erscheinen, durch Flanell entfernt werden. Zuletzt wird es noch mit Wasser durchgerührt, bis seine Oberfläche blank erscheint.

Auf diese Art werden per Stunde und Cubikmeter Inhalt der Bottiche auf der Haciende de Bernandez, Zacatecas, 160 kg, auf der von S. Juan, Guanaxuato, nur 23 kg amalgamirtes Erz verwaschen. Die grössere Schnelligkeit am erstgenannten Ort verringert die Kosten, allein das Wasser führt dabei stets Amalgam und Quecksilber fort, die in den Rückständen verbleiben. In Guanaxuato finden entweder solche Verluste nicht statt, oder sind geringfügig, wobei jedoch nicht vergessen werden darf, dass das Erz hier viel feiner gemahlen wird, als in Zacatecas, und es folglich nicht nöthig ist, den Rührapparat hier so schnell zu bewegen, um das Ganze in dem Wasser gleichförmig zu vertheilen.

Behandlung der Rückstände. In Zacatecas werden die erdigen Theile auf die Planilla gebracht, auf welcher dann ein Schlich zurückbleibt (*marmajas*), der hauptsächlich aus Eisenkies besteht und 0,08 Proc. bis 0,25 Proc. Silber enthält. Er wird in einem Flammofen geröstet, auf der Arrastre fein gemahlen und amalgamirt. Wird er an und für sich amalgamirt, so braucht er viel Quecksilber und giebt nur die Hälfte Silber, gegenüber der Probe. Der Silberverlust sollte 20 bis 25 Proc. nicht übersteigen.

In Fresnillo enthielten die Rückstände (*jales*) nach Duport 0,03 Proc. Silber, während der Schlich oder die Marmajas nach dem Verwaschen jener 0,1 Proc. enthielt. Durch wiederholtes Waschen konnte man aus ihnen noch 15 Proc. erdiger Stoffe entfernen und gewann so einen Schlich (*polvillos*), in welchem Bleiglanz und Schwefelsilberverbindungen vorherrschten, die der Amalgamation entgangen waren. Dieser letzte Schlich enthielt 0,2 bis 0,3 Proc. Silber und liess sich mit Vortheil verschmelzen. Duport berechnet, dass in solchem Schlich mehr als $^4/_5$ des in den Jales enthaltenen Silbers verloren gehen würden.

Auf der Hacienda de Rocha fliesst der Inhalt des letzten Bottichs in einen Schlammgraben; darin setzt sich der Erzschlamm (*carcamos*) ab, der auf Planillas gewaschen wird und einen kiesigen Schlich (*polvillos*) zurücklässt. Zu Pachuca fliesst die Trübe von den Planillos auf rotirende Waschherde, auf denen ein feiner Schlich mit 0,2 Proc. Silber zurückbleibt.

Nach Duport werden die Relaves in Guanaxuato in der Arrastre nochmals gemahlen und geben dann etwas goldreiches Silberamalgam,

aber sie kommen nicht wieder zum Patioprocess. Es ist bemerkenswerth, dass 50 000 kg dieses Relaves durch ein zweites Mahlen auf der Arrastre nur 26 kg Quecksilber und 3,75 kg Silber gaben, so dass durch die Waschwässer noch erhebliche Mengen Silber fortgeführt werden. Ueberhaupt sind die Angaben der Amalgamirmeister in Betreff der Silberverluste stets für zu gering zu halten, was seine leicht erklärlichen Gründe hat.

In neuerer Zeit hat man angefangen, die Relaves zu Guanavesi bei Durango durch die Methode von Patera mit Vortheil zu Gute zu machen [1]).

Die Behandlung des Amalgams. Das reine Amalgam wird nach Duport einer Filtration in conischen Säcken (*mangas*) unterworfen, deren oberer Theil aus starkem Leder, der untere aus dickem dichtgewebten Zeug besteht, und die nach Laur gewöhnlich 1,8 m tief sind, bei 0,6 m oberem Durchmesser. Sie werden mit Ketten an einem Eisenring aufgehängt und durch eine Stange ausgespannt gehalten. Zu Fresnillo nahmen sie 900 bis 1350 kg Amalgam auf. Eine grosse Menge Quecksilber fliesst hierbei ab in einen Trog, der unten mit Leder bezogen ist. Zuweilen unterwirft man dieses Quecksilber, weil es etwas Amalgam enthält, einer zweiten Filtration durch kleine Beutel von feinem Zeuge. Das zurückbleibende Amalgam enthält im Allgemeinen auf 1 Thl. Silber 4 bis 5 Thle. (25 bis 20 Proc.) Quecksilber, und soll um so silberreicher sein, je grössere Mengen filtrirt wurden. Vor dem Filtriren sind seine oberen Parthieen viel reicher als die mittleren und die unteren, welche oft nur $^1/_8$ Silber enthalten. Nach 24 Stunden ist das Amalgam im Filter oben sehr hart, wo es gegen $^1/_3$ Silber enthält, aber weich nach unten, wo es viel ärmer ist. Nach Clement und Tilmann enthält das ausgepresste Amalgam von Zacatecas und Guanaxuato 22 und 22,5 Proc. Silber.

Die Destillation des Amalgams. Sie geschah früher unter einer eisernen oder kupfernen Glocke (*capellina*), welche man mit Brennstoff umgab. Man zerbrach das aus den Filtern gewonnene Amalgam auf mit Leder bedeckten und mit einem Rande versehenen Tischen, brachte es auf hölzerne oder eiserne Mulden von der Form von Kreissectoren mit abgestumpften Spitzen und 0,05 bis 0,06 m Dicke, und zwar in gleichen Portionen (*marquetas* oder *bollos*) von je 15 kg, die zu einer Scheibe zusammengesetzt wurden, die in der Mitte ein Loch hat. Eine Reihe solcher Scheiben wurde auf einen metallenen Ständer gesetzt und bildete einen Cylinder oder eine Säule (*piña*), über den die Capellina herabgelassen wurde, die man am unteren Ende mit einem Gemisch von Asche, Saltierra und Lamas, oder nach Laur mit feuchtem Thon und

---

[1]) Mulder und Hübner, Notizen über die Zugutemachung von Amalgamationsrückständen. Ztschr. f. d. Pr. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1873. (Anwendung des Pateraprocesses zu Guanasevi bei Durango.)

Holzasche lutirte. Die Glocke wurde mit glühenden Kohlen umgeben, das Quecksilber verdichtete sich in einem darunter stehenden Gefässe mit Wasser, während das Silber als harte, schwammige Masse von der Form der Amalgamstücke zurückblieb. Man feuerte 8 bis 10 (nach Napier 12 bis 15) Stunden und erlitt bei guter Arbeit nur einen geringen Verlust an Quecksilber.

Clement theilt folgende Angaben über den Process in Zacatecas mit: Die Glocke besteht aus Kupfer mit 2 Proc. Zinn, sie hat 0,6 m Durchmesser und 1,1 m Höhe; es werden in 24 Stunden 300 kg (1250 Mark) Amalgam mit einem Aufwand von 1020 kg Kohlen ausgeglüht. In Guanaxuato bedient man sich grösserer Glocken, bei welchen die Charge 1000 kg beträgt; im Jahre 1866 lieferte eine aus 50 bis 60 Stücken gepressten Amalgams bestehende Charge in 12 Stunden 120 bis 144 kg Silber von 99,8 Feingehalt, und neuerlich hat man eine von 956 kg in gleicher Zeit verarbeitet.

Im nördlichen Mexico ist die Glocke nach Clemes in den grossen Haciendas durch eine gusseiserne Retorte ersetzt worden, die etwa 1,2 m lang und 0,25 m im Durchmesser, kreisförmig oder oval im Durchschnitt in einem kleinen Ofen liegt, so dass das Feuer sie umspülen kann. Sie ist vorn durch eine fest verschliessbare Platte geschlossen und endigt hinten in ein Rohr, welches die Quecksilberdämpfe in ein Reservoir führt. Hier werden etwa 363 kg Amalgam in 10 Stunden abdestillirt. Man hat also dort die Retortendestillation eingeführt, welche auch in der letzten Zeit in Freiberg sowie auf der Gottesbelohnungshütte im Mansfeldischen üblich war.

Das Giessen des Silbers in Barren. Früher war es in Mexico Gesetz, dass Silber und Gold den Probirämtern der Regierung in dem Zustande abgeliefert werden mussten, in welchem sie aus der Destillation des Amalgams hervorgingen. Dort wurden sie geschmolzen und in Barren von bestimmter Form und bestimmtem Gewicht gegossen, welche einen Stempel erhielten, der letzteres und ihren Feingehalt ergab. Widersprach der Besitzer des Silbers diesen Angaben, welche als Grundlage für die staatlichen Ansprüche dienten, so konnte er an den Generalprobirer in Mexico appelliren, welcher allein befugt war, jene Bestimmungen zu ändern. Jetzt aber stempeln die Probirämter der einzelnen Staaten Mexicos die Silberbarren bekannter Haciendas, ohne sie umzuschmelzen.

Lyon beschreibt das Schmelzen des Silbers zu La Sauceda, Zacatecas, folgendermaassen: Das Silber wird mit Meissel und Hammer zerstückt und in Lederbeuteln in die Schmelzhütte gebracht, dort geschmolzen und in Barren gegossen, welche gesetzlich (1843) 32,5 kg nicht überschreiten dürfen. Die Schmelzhütte (*casa de fundicion*) enthält ein gewöhnliches Paar Blasebälge, deren Düsen durch eine Wand hindurchgeführt sind, während vor der Mündung derselben ein eiserner Kasten über einem zweihenkligen Löffel steht (*el craz*), um das schmelzende

Metall aufzunehmen. Eine Charge aus der Cupellina, d. h. die in einem Lederbeutel enthaltenen 32,26 kg Silber, wird in diesen Kasten mit Kohlen gebracht, das Gebläse in Gang gesetzt und in 23 Minuten ist das Metall geschmolzen. Es fliesst in eine steinerne oder eiserne Mulde (*ladrillera*), die mittelst feinen Thons geglättet ist. Die so erhaltenen Barren sind 0,43 m lang, 0,15 m breit und 0,063 m hoch (*barras de plata*), und wiegen möglichst nahe 32,26 kg. Diese Schilderung stammt freilich aus einer früheren Zeit (1826), vor dem Erscheinen von Duport's Berichten.

Zu Fresnillo wurde in einem Flammofen mit halbkügelförmigem Gewölbe bei Holzfeuer geschmolzen. Er hatte drei Essen, eine dem Feuerraum gegenüber, je eine an der Seite, die sich oben zu einer einzigen verbanden. Die Höhe des Gewölbes und der Herddurchmesser waren 1 m. Man schmolz 69 kg in weniger als $^{3}/_{4}$ Stunden und liess das Metall in zwei Gussformen laufen. Während Duport bezeugt, dass beim Schmelzen von 645,3 kg der Gewichtsunterschied vorher und nachher nicht ganz 1,2 kg (0,18 Proc.) betrug, zum Beweise der vollkommenen Entfernung des Chlorsilbers in der Capellina, sagt Laur, dass auf der Hacienda Benardez das Silber beim Schmelzen im Durchschnitt 1,07 Proc. verliere.

Das Silber ist in vielen Fällen ausserordentlich rein, selten sinkt sein Feingehalt unter 99,6 Proc.

Der Patioprocess auf der Hacienda Rocha zu Guanaxuato[1]).

Die gepochten Erze werden auf der Arrastre, deren Bodenfläche aus Porphyr besteht, unter 5 bis 6 Ctr. schweren Steinen gemahlen. Wegen ihres Goldgehaltes bedeckt man den Boden mit einer dünnen Schicht Kupferamalgam, fügt später Quecksilber nach und gewinnt so ein Gold-Silber-Amalgam, welches 70 Proc. des vorhandenen Goldes enthält. Auf dem Patio wird die bis 3000 Ctr. starke Erzpost zu einem 0,2 m hohen kreisrunden Haufen aufgethürmt, und wenn die Torta (in 4 bis 5 Tagen) steif geworden, werden die gewöhnlichen Zusätze incorporirt. Bei einem Silbergehalt von 0,08 Proc. und der Natur der Erze (gediegen Silber, Silberglanz und Eisenkies mit Quarz und Kalkspath) beträgt die Kochsalzmenge 2,7 Proc.,

bei 0,09 Proc. Silber 3,1 Proc.
„ 0,109 „ „ 3,5 „
„ 0,125 „ „ 3,9 „

Als Magistral dient ein gerösteter Kupferkies, der höchstens 16 Proc. Kupfer als Sulfat enthält. Die Menge des Quecksilbers ist die achtfache von der des Silbers. Der Magistralzusatz erfolgt drei Tage nach dem Kochsalz, und das Quecksilber scheint unmittelbar darauf incorporirt zu

---

[1]) Nach Richter und Hübner. Ztschr. f. d. Pr. Berg- und Hüttenwesen, 21.

werden, offenbar ein sehr unzweckmässiges Verfahren, da ein Theil von ihm durch das Kupferchlorid in Quecksilberchlorür verwandelt werden muss.

Die weitere Behandlung der Torta, das Probiren, die Vollendung in 30 bis 40 Tagen, das Verwaschen der Torta, das Auspressen des bis 4 Proc. Gold enthaltenden Amalgams und das Ausglühen unter eisernen Glocken brauchen nicht besonders beschrieben zu werden. Das Silber soll 99,85 Proc. Feingehalt besitzen.

Die Rückstände werden auf geneigten Herden (*planillos*) verwaschen; sie enthalten $1/4$ des Gehaltes der Erze an Edelmetall. Weil die erhaltenen metallischen Rückstände (*polvillos*) viel Eisenkies enthalten, röstet man sie vor erneuter Amalgamation.

Der Quecksilberverlust soll 17,5 Proc. betragen (einschliesslich 5 Proc. mechanisch verlorenem), und es ist vor allem wichtig, auf eine Verminderung des in Quecksilberchlorür verwandelten (*consumido*) Metalls zu denken. Der Silberverlust soll sich auf 7 Proc. belaufen, was wohl ein Minimum ist; der des Goldes ist jedenfalls weit grösser.

Modificationen des Patioprocesses.

Wir haben zunächst diejenigen zu betrachten, welche aus der Natur der Erze hervorgehen. Wie schon gesagt, lässt sich der Process nicht mit Vortheil anwenden auf Erze, welche entweder eine grössere Menge Chlor- oder Bromsilber oder zusammengesetzte Schwefelverbindungen, wie Rothgültigerz, Fahlerz, gewisse Arten Eisen- und Kupferkies, Bournonit, Bleiglanz oder Zinkblende enthalten. Wenn nun aus localen Gründen kein anderes Verfahren möglich ist, so lässt sich doch der Patioprocess so modificiren, dass man bessere Resultate erhält durch Anwendung metallischer Amalgame in dem Falle, wo die Erze *colorados*, d. h. mit Silberhaloidsalzen durchwachsen sind, und durch ein vorgängiges Rösten, wenn sie Schwefelmetalle führen.

Nach Sonneschmid werden grosse Quantitäten von Erzen, welche das Silber hauptsächlich als Embolith (Chlor-Bromsilber) enthalten, vortheilhaft bloss mit Salz und Quecksilber verhüttet. Die Anwesenheit dieser Verbindungen verräth sich durch die Neigung der Torta, heiss zu werden, durch eine längere Dauer des Processes, und durch grosse Verluste an Silber und Quecksilber. Behandelt man solche Erze in dem Patio auf gewöhnliche Art, so setzt man nach dem Incorporiren der ersten Portion Quecksilber etwas an der Luft oxydirten Eisenvitriol der Torta hinzu, und dann die zweite Portion Quecksilber, in welcher man Zink, Blei oder Kupfer aufgelöst hat. Die erforderliche Menge solchen metallischen Amalgams lässt sich nur durch die Praxis bestimmen, da sie nicht bloss von der Menge der Haloidsalze, sondern auch von der Beschaffenheit des Magistrals abhängt. Ein Ueberschuss erhöht das Silberausbringen und schützt das Quecksilber, allein man findet dann in

der Piña einen Theil der zugesetzten Metalle, und ist gezwungen, dieselbe vor dem Giessen zu raffiniren. Wiewohl nun die Torta ganz in gewöhnlicher Art behandelt wird, so ist doch ein Punkt zu beachten: wenn nach den Repasos, welche der Zufügung des Amalgams folgen, die Limadura bei den täglichen Proben verschwunden ist, darf man in diesem Falle nicht schliessen, dass alles Silber extrahirt sei. Vorzüglich bei beträchtlichem Gehalte an Silberhornerz kann die Limadura, ein empirisches Merkmal vollendeter Amalgamation, verschwinden, während das Quecksilber noch fortdauernd Silber aufnimmt. Deshalb muss der Process weit länger geführt werden, es müssen täglich Proben genommen werden, und man darf nicht eher zum Waschen schreiten, bis die beiden letzten Tage einen gleichen Silbergehalt im Amalgam gezeigt haben. Immer bleibt es am besten, bei grossem Reichthum der Erze an Chlor- oder Bromsilber den Capoprocess zu benutzen.

Behandlung geschwefelter Erze zu Charcas. Die dortigen Erze enthalten folgende Silbermengen:

Fahlerz	0,750	Proc.
Derber Bleiglanz	0,570	„
Kupferkies	0,090	„
Hellbraune Blende	0,054	„
Antimonhaltiger Bleiglanz Derbe schwarze Blende	0,045	„
Arsenhaltiger Eisenkies	0,020	„

Die Erze kommen roh in die Hütte und sollen im Mittel 0,168 Proc. Silber enthalten. Sie sind für den Patioprocess ungeeignet, lassen sich auch mittelst des Cazoprocesses nicht verhütten; sie enthalten zu wenig Blei, um für sich geschmolzen zu werden, und sind zu arm, als dass das mit Hülfe angekaufter bleihaltiger Substanzen geschehen könnte. Nach vielen Versuchen hat man folgende Behandlung eingeführt:

1. Rösten des auf der Arrastre gemahlenen Erzes mit 4 Proc. Salz von Peñon Blanco.

2. Patioamalgamation mit etwas mehr Salz und 3,5 Proc. Magistral.

Nach dem Pochen und Mahlen lässt man das Erz auf dem Patio in der Sonne austrocknen, zerkleinert die harte Masse und siebt sie. Nun werden Chargen von 816 kg während 12 Stunden in mässiger Hitze geröstet, und zwar in einem Ofen, der dem zur Magistralbereitung gleicht, jedoch ein höheres Gewölbe hat, auch wird wohl nach dem Rösten das Mahlen wiederholt, um gesinterte Partikel zu zerkleinern. Das geröstete Erz wird in gewöhnlicher Art dem Patioprocess unterworfen, der in 10 oder 12 Tagen sich vollendet. Der Verlust an Silber (ausschliesslich des beim Rösten) ist 34 bis 42 Proc., der an Quecksilber 2 bis 3,75 Thle. auf je 1 Thl. ausgebrachten Silbers.

Behandlung complicirter Erzgemenge in Zacatecas. Die dortigen tiefen Gruben liefern derbe Schwefelverbindungen, welche für

die directe Amalgamation durch den Patioprocess unbrauchbar sind. Die von der Grube Quebradilla bestehen aus einem innigen feinkörnigen Gemenge von Silberglanz, Rothgültig, viel Blende, Bleiglanz, Eisenkies und wenig Kupferkies in einer grünen kieseligen Quarzmasse. Wollte man sie im rohem Zustande dem Patioprocess unterwerfen, so würden sie eine enorme Menge Magistral erfordern, den Process sehr verlängern und einen gewaltigen Quecksilberverlust bedingen [1]). Deshalb werden sie vorher geröstet, und zwar ebenfalls mit Zusatz von 1,25 Proc. Salz, in einem Ofen, wie oben angeführt, jedoch bei stärkerer Hitze 12 Stunden, angeblich ihres Blendegehaltes wegen. Für die Amalgamation wendet man 6 Proc. Salz und 3,25 Proc. Magistral von Tepezala an und verliert hierbei mehr als 20 Proc. Silber, aber weniger Quecksilber als bei der gewöhnlichen Arbeit.

Im Ganzen steht fest, dass von blendereichen Erzen die besten Resultate beim Patioprocess erlangt werden, wenn man sie zuvor lange, aber in mässiger Hitze röstet und 1 bis 2 Proc. Salz hinzusetzt. Ist viel Eisen- oder Kupferkies vorhanden, so erhöht sich durch das Rösten die Silberausbeute, allein dieser Vortheil wird in Mexico durch die Kosten des Röstens und den starken Quecksilberverlust aufgewogen. Für Erze dieser Art ist zu Real del Monte, Sombrerete etc. die Fässeramalgamation eingeführt.

Amalgamation der Schlichrückstände. Der gewöhnliche Patioprocess liefert, wie wir sahen, auf der Planilla Rückstände, die gewöhnlich viel Kupferkies enthalten. Sie werden in Flammöfen für sich geröstet und dann als silberhaltiges Magistral für rohe Erze benutzt. Auf Hütten, wo sie sich in grosser Menge ansammeln, werden sie mit 4 Proc. Salz in Tortas verarbeitet, jedoch ohne Magistral. Hierbei ist der Silberverlust grösser als 30 Proc.

Der Patioprocess bei mit Kochsalz gerösteten Erzen. Ueber diesen Gegenstand machte Clemes, welcher bei den Almada- und Tiritogruben in Sonora beschäftigt war (1879), an Percy folgende Mittheilungen: Alte Amalgamirer versichern, dass Erze, welche viel Chlorsilber enthalten, beim Patioprocess viel Mühe machen. Obwohl der Genannte nicht mit solchen Erzen zu thun hatte, war er doch in der Lage, eine Torta von Erzen zu verarbeiten, die zuvor mit Kochsalz im Flammofen geröstet waren. Sie enthielten im rohen Zustande 6 Proc. Kupfer (als Kupferkies), 12 Proc. Bleiglanz und ebensoviel Blende, dabei 0,125 Proc. Silber. Nach dem Rösten mit Kochsalz wurden sie 18 Stunden mit Wasser ausgelaugt, um lösliche Chloride zu entfernen. Jetzt enthielten sie 0,1133 Proc. Silber, wurden nochmals fein gemahlen und in einer Torta verarbeitet, welche auf 12 200 kg Erz 260 kg Salz und 34 kg Quecksilber erhielt. Dieses letztere nahm in 22 Tagen keine erhebliche

---

[1]) Newall behauptet, die Erze von der Quebradilla seien nicht schwer zu behandeln.

Menge Silber auf, obwohl man bei jedem Repaso Kupfervitriol zusetzte, bis die Torta zuletzt 73 kg desselben enthielt.

Man fragt, weshalb wird das beim Rösten entstandene Kupfersulfat ausgezogen, und nachher als Kupfervitriol wieder hinzugesetzt? Darauf antwortet man: die löslichen Verunreinigungen müssen sämmtlich entfernt werden. Was versteht man aber unter solchen? Doch wohl nur das Zinksulfat.

Da eine Probe der Torta das Quecksilber noch so flüssig wie ursprünglich ergab, so setzte man den Patioprocess nicht weiter fort, sondern behandelte die Masse in Chargen von 567 kg in einer Hepburnpfanne [1]) mit je 68 kg Quecksilber unter Einblasen von Dampf. So gewann man aus der Torta 32,45 kg Silber.

Nach der Ansicht von Clemes ist die Extraction des Silbers aus Erzen, welche geröstet werden müssen, billiger durch unterschwefligsauren Kalk (Methode von Patera) als durch Quecksilber im Patio oder in Pfannen.

Estufaamalgamation. Um den Process zu beschleunigen, hat man in den kälteren und regenreicheren Gegenden Mexicos die Torta 2 bis 3 Tage auf einem bedeckten Ziegelboden, der unten mit Zügen versehen ist, erwärmt, eine Einrichtung, welche *estufa* heisst. Nach Sonneschmidt wird der Process hierdurch um 8 bis 14 Tage abgekürzt, der Quecksilberverlust jedoch vergrössert. Heutzutage dürfte dieser Process wohl nirgend mehr in Anwendung sein. Früher fand man ihn auch in Peru.

Amalgamation in Fässern. Zu Guadalupe y Calvo hat man nach Duport vergleichende Versuche gemacht. Die Zusätze waren dieselben, Kochsalz, Kupfervitriol und kupferhaltiges Quecksilber, und man arbeitete mit 32 258 kg Erz. Jedes Fass enthielt 408 kg, gemischt mit 10 Proc. Salz und 0,25 Proc. Kupfervitriol, und blieb 24 Stunden in Bewegung. Das Kupfer im Quecksilber war = der Hälfte des Silbers im Erz, und die Quecksilbermenge im Fass war = $^2/_3$ derjenigen des Erzes. Natürlich wurde auch die nöthige Quantität Wasser hinzugefügt. Man erhielt aus 32 258 kg Erz 82 kg Silber = 0,254 Proc., während die Erzprobe 0,318 Proc. ergeben hatte, d. h. der Silberverlust war = 20 Proc., und der Quecksilberverlust betrug 0,7 für je 1 Thl. des gewonnenen Silbers.

Während der Ausführung dieser Versuche fand sich, dass die Wassermenge auf die Silberausbeute und den Quecksilberverlust von wesentlichem Einflusse ist. Bei sehr trockner Masse war die erstere gut, aber der letztere gross; bei viel Wasser verhielt es sich umgekehrt. Auch fand man, dass schon nach 6 bis 7 Stunden die Amalgambildung fast beendigt war. Diese Versuche wurden aufgegeben, weil die Resultate ungleich und der Silberverlust fast der doppelte des Patioprocesses war.

---

[1]) Siehe weiterhin.

Metallverluste beim Patioprocess. Quecksilber. Bei der Verarbeitung einer Torta von 60 Montones, à 2000 spanischen Pfunden, von Zacatecas-Erzen fand Clemens den Quecksilberverlust = 1,5 Thle. gegen 1 Thl. gewonnenen Silbers. Von letzterem waren nahe 70 Proc. ausgebracht.

Der Antheil Quecksilber, welches sich in Chlorür verwandelt, wird als *consumido* bezeichnet. Ein anderer bleibt feinzertheilt beim Waschen im Erzschlamm, geht also mechanisch verloren (*perdido*). Man nimmt an, dass der erstere dem Gewicht des extrahirten Silbers gleich sei, welches in dem angeführten Beispiel 114,7 kg war. Der gesammte Quecksilberverlust war um die Hälfte grösser, 172 kg, so dass danach 52 kg mechanisch verloren gegangen wären. Aus den mitgetheilten Daten folgt, dass der Verlust an Quecksilber im Ganzen 0,09 Proc. des Erzes ausmacht, was den sonstigen Erfahrungen bei Erzen derselben Art entspricht. Nach Duport betrug bei der Amalgamation von Erzen der Veta Grande der Quecksilberverlust in den letzten sieben Monaten des Jahres 1839 auf 1 Thl. Silber 1,8 Thle., war aber nach Demselben auf kleinen Werken und schwer zu behandelnden, namentlich an Bleiglanz reichen Erzen weit grösser. Dies soll seinen Grund darin haben, dass Schwefelblei bei der Amalgamation theilweise zu Chlorblei werde, wodurch eine entsprechende Menge Magistral verloren gehe, und dieses Agens folglich in grösserer Menge verbraucht werde, also auch eine stärkere Einwirkung auf das Quecksilber bedinge. Zu Fresnillo betrug der Quecksilberverlust auf 1 Thl. gewonnenen Silbers 1840 1,66 Thle., im Jahre 1841 1,47 Thle., im Jahre 1842 1,42 Thle., was theils von sorgfältigerer Arbeit, theils von besserer Natur der Erze herrührte.

Wie schon gesagt, ist die Menge Quecksilber, welche *consumido* heisst, nach der Ansicht der mexicanischen Hüttenleute gleich dem Gewicht des ausgebrachten Silbers. Wenn wir annehmen, dass alles Silber der Torta durch die Wirkung des Kupferchlorids in Chlorsilber verwandelt sei, so wird dies durch das Quecksilber reducirt, d. h. $Ag\,Cl : Hg = Hg\,Cl; Ag$, oder für 108 Thle. Silber gehen 200 Thle. Quecksilber als *consumido* verloren, auf 1 Thl. Silber mithin nicht 1 Thl., sondern fast 2 Thle. Quecksilber. Woher nun dieser Widerspruch zwischen Theorie und Praxis? Kann es noch eine andere Quelle für die Reduction von Chlorsilber in der Torta geben? Wohl nicht. Wenn Duport angiebt, der beim Waschen fortgeschwemmte Antheil (*perdido*) sei halb so gross als der durch chemische Bindung verlorene oder *consumido*, er habe in dem angeführten Beispiel 52 kg betragen, so wird dies schwerlich Jemand glauben, jedenfalls ist er weit geringer und der andere weit grösser. Aber selbst Duport sagt, jene Annahme sei so festgewurzelt, dass es Zeit verlieren heisse, wenn man diese Frage mit den dortigen Hüttenleuten discutire, und dass der Totalverlust an Quecksilber, je nach der Beschaffenheit der Erze, zwischen 1,25 Thln. und 3 Thln. auf je 1 Thl. extrahirten Silbers schwanke. (Auf 1 At. Silber kämen also

0,67 At. bis 1,62 At. Quecksilber.) Nach Laur beträgt er in Zacatecas 1,43 Thle., in Guanaxato 1,62 Thle., und wäre immer der Menge des ausgebrachten Silbers proportional, etwas, was sich bezüglich des Consumido wissenschaftlich wohl von selbst versteht.

Silber. Im Vorhergehenden ist vielfach die Höhe der Silberverluste beim Patioprocess angegeben worden. Hier mag zunächst darauf hingewiesen werden, dass die Waschrückstände stets nach Absonderung des Schlichs noch viel Silber enthalten, nach Duport 0,07 bis 0,12 Proc., die in den Wasserläufen vorloren gehen, wiewohl dieser Gehalt in letzter Zeit durch verbesserte Arbeit sich vermindert zu haben scheint, da Newall selten 0,025 Proc. Silber in ihnen fand. Es ist schwer, das Gewicht des verlorenen Silbers zu berechnen bei der Verarbeitung der Erze von Zacatecas, deren Rückstände 15 bis 40 Proc. ihres ursprünglichen Silbers enthalten, denn die mehrere Jahre an den Erzen der Veta Grande gemachten Proben, verglichen mit den Resultaten des Patioprocesses bei denselben Erzen, zeigen Differenzen von 35 bis 40 Proc., während bei den reichen Erzen von S. Clemento und S. Nicolas, welche gediegen Silber enthalten, die Differenzen nur 15 bis 20 Proc. betragen. Newall behauptet, ein Verlust von 35 bis 40 Proc. sei sicherlich excessiv, und gerade die Erze der letztgenannten Gruben seien schwer zu behandeln. Zu Fresnillo betrug 1839 die Differenz zwischen der Probe und dem Ausbringen 28 Proc., 1841 und 1842 zwischen 22 und 25 Proc.

Laur macht folgende Angaben über den Silberverlust:

Guanaxuato 12 bis 13 Proc. Die Erze liegen in Quarz, sind frei von Fahlerz, Blende, Bleiglanz und Kupferkies, und enthalten gediegen Silber, Silberglanz, Sprödglaserz und Polybasit.

Zacatecas 24,75 Proc., was Newall für excessiv hält. Die Erze sind vielartiger, frei von Fahlerz, Bleiglanz und Rothgültig, enthalten aber Blende, Eisen- und Kupferkies. Erze von der Veta Grande, welche Rothgültig enthalten, ergeben einen grösseren Verlust, welcher proportional ist der Menge dieser Verbindung, die man für absolut unzersetzbar durch den Patioprocess hält.

Fresnillo über 25 Proc. Die Erze sind denen von Zacatecas ähnlich, jedoch ärmer.

Pachuca und Atotonilco el Chico über 36 Proc. Die Erze sind reich an Blende, Arsen- und Kupferkiesen, enthalten auch Fahlerz und Bleiglanz.

Laur hält diese Angaben des Silberverlustes für Minima.

Wenn man die Mittheilungen von Clement zusammenfasst, so ergiebt sich: Eine Torta von 60 930 kg (60 Tonnen) Erz von Zacatecas enthält der Probe zufolge 156,5 kg Silber. Von diesen gehen 47,6 oder 30,43 Proc. verloren; durch Amalgamation der Marmajas werden aber 3,48 Proc. und aus dem Amalgam in den Waschrückständen 7,95 Proc., zusammen 11,43 Proc. wieder gewonnen. Mithin ist der wirkliche schliessliche Silberverlust = 19 Proc.

Es ist im Vorhergehenden die Behauptung der amerikanischen

Hüttenleute wiedergegeben: Rothgültigerz und Fahlerz (silberhaltiges) seien für den Patioprocess ungeeignet, und Percy hat keine Bemerkungen dazu gemacht. Es wird also Schwefelantimonsilber (oder Schwefelarsensilber) durch Kupferchlorid nicht zersetzt, während Schwefelsilber (Silberglanz) eine Zersetzung erleidet [1]).

Wir wissen aus dem, was über das Verhalten des Schwefelsilbers zu Kupferchlorid [2]) sich ergiebt, dass das Schwefelsilber zwar bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, in der Wärme aber vollständig zersetzt wird. Bei der Amalgamation wird die Zersetzung des Silberglanzes deswegen immer unvollständig sein, weil er in Folge seiner Geschmeidigkeit der feinen Zertheilung Widerstand leistet. Rothgültigerz, Sprödglaserz und Fahlerz werden aber auf der Arrastre fein gemahlen. Aber auch sie werden vom Kupferchlorid zersetzt. Die amerikanischen Praktiker behaupten: Nein; folglich würden diese Erze für den Patioprocess ganz verloren sein. Schon Karsten sagt: „Etwas leichter als die einfachen Schwefelmetalle wirken die zusammengesetzten Schwefelverbindungen auf Kupferchlorid. Dunkles und lichtes Rothgültigerz, Fahlerz und Sprödglaserz zeigen diese Wirkung schon bei 50°, und sogar bei gewöhnlicher Temperatur tritt sie nach einigen Tagen ein. Immer aber ist sie langsam.“ Meine eigenen Versuche (S. 18) erweisen die vollständige Zersetzung von Rothgültigerz durch Kupferchlorid. Wir sehen also, dass die Behauptung der amerikanischen Hüttenleute nicht richtig ist. Wäre der Patioprocess auf Rothgültig und ähnliche Erze unanwendbar, so wäre er es auch auf den Silberglanz, und dann könnte er nur für gediegen Silber, Chlor- und Bromsilber benutzt werden, denn ersteres wird durch Kupferchlorid in Chlorsilber verwandelt, und soweit dies in der Torta nicht geschieht, wird es durch das Quecksilber direct amalgamirt, während die Haloidsalze des Silbers durch dieses Metall zersetzt werden. Wir kommen bei der Theorie der Amalgamation auf alle diese Punkte zurück.

Lieferung und Verkauf der Erze für den Patioprocess und seine Kosten.

Percy giebt hierüber Notizen nach den Angaben von Lyon, Duport, Laur und Newall, welche für den deutschen Hüttenmann ein geringeres Interesse haben. Wir wollen nur einen Ausspruch von Laur bezüglich der Anforderungen der Staatsregierung hier wiedergeben.

Von dem Grubengesetzbuch, welches Spanien seinen Colonien gab, sind die weisen Verordnungen über den Grubenbetrieb, welche so vielen Ruin verhütet haben würden, in Wegfall gekommen, während die fiscalischen Maassregeln zum Schutz der Rechte des Staats an den Erträgen der

---

[1]) Hier ist immer von der Wirkung des Chlorids bei Ueberschuss von Chlornatrium die Rede. [2]) Vergl. S. 12 u. ff.

Gruben mit grösster Strenge aufrecht erhalten wurden. Diese durch die einander folgenden republikanischen Regierungen immer drückender gewordenen Gesetze drücken gegenwärtig schwer auf die Mineralindustrie Mexicos und sind vielleicht das grösste Hinderniss ihrer Entwickelung. Die Fortschritte und Verbesserungen in den Hüttenprocessen der letzten Zeit sind unverkennbar, werden aber beschränkt durch die Furcht der dortigen Capitalisten vor Einführung von Neuerungen und durch das starre Festhalten der Amalgamirmeister an den ihnen überkommenen Kenntnissen und Erfahrungen. Diese Leute bilden eine mächtige Clique, und erst in den letzten Jahren ist das Dunkel, mit welchem sie geflissentlich ihre Kunst umgeben, durch den Einfluss der wissenschaftlichen Mitglieder der Bergakademie in Mexico allmälig gelichtet worden, so dass sich auf wesentliche Verbesserungen der mechanischen Vorrichtungen und der Amalgamation selbst hoffen lässt.

Der Patioprocess in Südamerika.

Literatur.

Miers, Travels in Peru. London 1826.

Tschudi, Reise in Peru.

Forbes on the Geology of Bolivia and Southern Peru. Qu. J. Geol. Soc. 17 (1861).

Domeyko, Ann. Mines 1846. C. rend. 1842. Tratado de ensayes. Paris 1876.

Raimondi, El Departamento de Ancachs. Lima 1873.

Richter und Hübner, Ztschr. f. d. Pr. Berg- u. Hüttenw. 1876.

Natur und Vorkommen der Erze. Die meisten Lagerstätten der südamerikanischen Silbererze treten an den östlichen Gehängen der Cordilleren, besonders in Juragesteinen, Kalken, Sandsteinen und Conglomeraten auf. Selten findet man sie im Porphyr, welcher dann eine Art Schichtung zeigt. Meist stehen sie mit intrusiven Gängen und Lagern von Porphyr oder Diorit in Connex. In Peru, Bolivia und Chile, wo fast alle auftreten, haben sie die grösste Aehnlichkeit unter einander. Dies gilt z. B. von den berühmten Gruben von Potosi in Bolivia und denen von Cerro de Pasco in Peru, wo auch die von Pataz, Huamachuco, Caxamarca und Chota wichtig sind. In Chile bilden sie einen schmalen Gürtel von 150 Leguas von Nord nach Süd, der in der Nähe von S. Jago beginnt und bei Copiapo endigt, während die reichsten Gruben zwischen diesem und Coquimbo liegen. Raynard schätzte die gesammte Silberproduction von Central- und Südamerika 1873 auf 8 Mill. Pfund Sterling, ein Bruchtheil des früheren Ertrages.

Das Silber findet sich gediegen, als Silberhornerz und Embolith, Jodargyrit und in Form von Schwefelverbindungen. In Chile wird das gediegen Silber oft von Arseniden und Arseniaten von Kupfer und Kobalt

begleitet, auch hat man dort grössere Mengen Amalgam (Arquerit) gefunden. Ueber lichtem Rothgültigerz liegt oft gediegen Arsen. Die reichen Erze von Caracoles, Chañarcillo und La Florida, welche hauptsächlich aus Haloidsalzen bestehen, enthalten kein Gold, was bei den geschwefelten Erzen oft der Fall ist.

Neben den Silbererzen trifft man andere Schwefelmetalle und Quarz, und nach Domeyko eine Art Bitterspath, allein die Gangart ist zu Copiapò und Coquimbo vorzugsweise Schwerspath, dessen Vorkommen als ein Leiter beim Aufsuchen neuer Lager dient.

Der Patioprocess in Potosi etc. Die hier gegebene Darstellung ist mehreren Schriften entnommen [1]). Potosi lehnt sich an einen 4877 m über die Meeresfläche sich erhebenden Berg, der zahlreiche Quarzgänge mit Eisen- und Kupferkies und Silbererzen enthält. Ein anderer minder hoher Berg in der Nähe liefert silberhaltigen Bleiglanz, und das herrschende Gestein der Gegend ist ein jurassischer Kalk, der von verwittertem Granit vielfach durchsetzt wird. Vor Einführung des Patioprocesses (1571) wurden die Erze geschmolzen, jedoch mit grossen Silberverlusten und allzu theurem Brennstoff. In den ersten 45 Jahren des gegenwärtigen Jahrhunderts ist die jährliche Production von 56 000 kg auf 20 000 kg gesunken, was man der grösseren Armuth der Gruben in der Tiefe, dem hohen Preise des Quecksilbers und dem schlechten Grubenbetrieb zuschreibt. Nach A. v. Humboldt war der Silbergehalt der Erze von 4,5 Proc. (1574) auf 0,04 Proc. zu Anfang dieses Jahrhunderts gefallen, und der Preis des Quecksilbers, welcher zu spanischer Zeit 365 Frcs. pro Quintal war, stieg 1845 auf 825 Frcs. Bei billigem Quecksilber würden sich Erze von 0,04 Proc. Silber noch jetzt vortheilhaft verarbeiten lassen.

Man theilt die Erze von Potosi in zwei Classen:

1. Pacos, von erdigem Ansehen, das Silber gediegen oder in Haloidform enthaltend. Sind sie von Kiesen begleitet, so heissen sie Mulattos.

2. Negrillos, mehr oder minder metallglänzend, aus Schwefelverbindungen des Silbers und anderer Metalle zusammengesetzt. Sie müssen vor der Amalgamation, gleich den kiesreicheren Mulattos, geröstet werden.

Die Erze werden in Pochwerken zerkleinert und auf Mühlen, Arrastres oder Trapiches, feingemahlen. Das Rösten geschieht in Flammöfen mit Zusatz von Kochsalz. Der Patio heisst hier Buytron, und die vorläufige Behandlung einer kleineren Erzmenge bedingt das Verhältniss von Salz, Magistral und Quecksilber. Bei der Amalgamation geben sich die Silberhaloidsalze durch einen grauen pulverigen Ueberzug des Quecksilbers zu erkennen und machen die Anwendung von blei- oder zinnhaltigem Quecksilber statt des reinen nöthig. Gewöhnlich benutzt man einen Zusatz von 5 Proc. zum Metall, welches mit dem geschmolzenen Zinn durchgerührt wird. Man glaubt, dass 3 Thle. Blei die Dienste

[1]) Insbesondere A. v. Humboldt, *Nouvelle Espagne*. Ferner Lemuhot in Ann. Mines (5) 13, 447 (1858).

von 1 Thl. Zinn thun. Die Haufen (*cuerpos*) sind in Bolivia nicht gross, von 25 Arrobas bei reicheren Erzen bis zu einem Cajon (50 Quintals) bei ärmeren. Sämmtliches Salz und Magistral wird gleich anfangs zugesetzt, Quecksilber und Zinnamalgam aber in einzelnen Portionen. Der Process selbst dauert 8 bis 12 Tage. Früher wurden die Repasos durch Menschen ausgeführt, allein 1831 construirte D. Innocente Telles eine Maschine für diesen Zweck, die aus einem flachen Bassin besteht, in dessen Mitte sich ein verticaler Schaft mittelst eines horizontalen Wasserrades dreht. Durch den oberen Theil des Schaftes geht ein horizontaler Arm, der an jeder Seite drei im Durchmesser gleiche, lose Räder trägt, die nur verschieden breit sind. Dadurch wird eine vollständige Mischung in dem Cuerpo erreicht. Das Waschen geschieht in gewöhnlicher Art, die Trübe fliesst in ein System geneigter Canäle, die am Boden mit Häuten belegt sind, von denen man das sich absetzende Amalgam abschabt, doch ist diese primitive Waschmethode neuerlich durch eine bessere ersetzt worden. Der Quecksilberverlust soll jetzt das Doppelte vom Gewicht des Silbers sein.

Der Patioprocess im Departement Ancachs, Peru. Die nachfolgenden Mittheilungen rühren von W. Ratcliffe her, der an Ort und Stelle Probirer war und sie 1867 Percy zukommen liess.

Die dortigen Erze sind zweierlei Art: *metales calidos* und *metales frios*. Jene bestehen meist aus verschiedenen Arten von Paco, d. h. solchen, die keine zusammengesetzten geschwefelten Verbindungen enthalten, sondern Chlorid, etwas gediegen Silber und Silberglanz; sie sind reich an Brauneisenerz, basischem Eisensulfat und erdigen Stoffen. Ratcliffe fand bisweilen arsensaures Eisenoxyd und einmal Antimonocker in ihnen. Auch bemerkt man Eisenvitriol und Malachit sehr häufig. Die *metales frios* sind hauptsächlich Antimonfahlerze mit Blende, Bleiglanz, Eisen- und Kupferkies in Quarz und öfter sehr reich an Silber. Die ersteren scheinen Oxydationsproducte dieser letzteren zu sein.

Die *metales calidos* werden im rohen Zustande amalgamirt. Das Mahlen erfolgt zwischen zwei Granitsteinen, deren oberer durch ein horizontales Wasserrad bewegt wird, während der untere von einem niedrigen Wall umgeben ist, so dass ein 0,15 m tiefes Becken entsteht, in welches beständig Wasser fliesst, das auf der anderen Seite seinen Abfluss hat, wodurch die feingemahlenen Theile fortgeführt werden in ein rundes, mit Steinen und Cement ausgekleidetes Bassin (*cerco*), in dessen Mitte ein kurzer, dicker Pfeiler sich erhebt, auf welchem nachher der Treiber der Maulthiere zum Durchtreten des Erzes steht, während dem das überflüssige Wasser durch eine Oeffnung abläuft, und der Rest durch Verdunsten entweicht, bis der Erzschlamm die richtige Consistenz erlangt. Man schlägt 5 Proc. Salz zu, am nächsten Tage Magistral so viel, als der Vorsteher erfahrungsmässig für gut hält, jedoch keinen Ueberschuss, weil man weiss, dass ein solcher einen Quecksilberverlust herbeiführt. Auch hier werden etwa 6 Thle. Quecksilber auf je 1 Thl.

des im Erz vorausgesetzten Silbers angewendet. Das Durchtreten wird täglich oder jeden zweiten Tag wiederholt, bis die Amalgamation beendigt ist, was je nach dem Erz und der Witterung 10 bis 30 Tage dauert. Von Zeit zu Zeit macht man Proben, indem man die Masse in einer Thon- oder Holzschüssel (*puruña*) verwäscht, was sehr sorgfältig geschieht, und nur durch lange Erfahrung zu richtigen Schlüssen auf den Stand der Amalgambildung führt. Auch hier wird der Gang entweder durch Kalk (Holzasche) oder durch Magistral corrigirt. Zuletzt setzt man die Thiere wieder in Bewegung, lässt Wasser in den Cerco fliessen und schwemmt so die erdigen Stoffe grossentheils fort. Die Rückstände werden in steinernen Trögen verwaschen, bis das Amalgam rein ist; man trocknet es mit einem Schwamm oder Tuch, filtrirt es durch einen leinenen Beutel und drückt das Quecksilber hierbei mit den Händen aus. Das zurückbleibende feste Amalgam (*pella*) wird in einem birnförmigen Gefässe aus Thon mit langem Halse und enger Oeffnung erhitzt, auf welches man ein Rohr setzt, das die Quecksilberdämpfe in Wasser leitet. Das Gefäss steht, von Kohlen umgeben, in einer Art Herd, und wird nie bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt. Man zerschlägt es nachher und verkauft die Plata piña an Solche, die es einschmelzen, was sie in eisernen Quecksilberflaschen in einem Schmiedefeuer thun. Auf jede Mark Silber sollen bei dem Process 12 bis 16 Unzen Quecksilber verloren gehen.

Die *metales frios* werden trocken gemahlen, gesiebt und in einem Flammofen mit flachem Herd geröstet. Das Gewölbe ist niedrig und das Feuer tritt an den vier Ecken ein, während die Dämpfe durch eine Oeffnung im Gewölbe in die Esse entweichen. Als Brennstoff dient trockner Schafmist (*taquia*). Auf der Hacienda da Santa Rosa, Recuay, ist die Herdsohle 5,8 gegen 2,74 m; es werden in 24 Stunden 400 kg geröstet. Jede Charge bleibt 8 bis 12 Stunden im Ofen, wird dann herausgezogen und mit Wasser abgekühlt. Dann theilt man sie in Haufen von 100 kg, die mit Wasser und 5 Proc. Salz bearbeitet werden. Weil sich beim Rösten genügend Kupfersulfat bildet, setzt man kein Magistral zu. Das Durcharbeiten geschieht durch Menschen, welche die Haufen barfuss durchtreten und umschaufeln. Am nächsten Tage wird das Quecksilber zugesetzt und das Arbeiten wiederholt. Der Process vollzieht sich in 10 bis 15 Tagen, und das Verwaschen erfolgt in steinernen Behältern, in denen Arbeiter durch Treten die leichteren Theile aufrühren und wegschwemmen, während ein Wasserstrom beständig hindurchfliesst.

Der Patioprocess im Cerro de Pasco, Peru. Dieses berühmte Silberbergwerk liegt 4167 m über der Meeresfläche, 58 Leguas von Lima und 20 Leguas von Tarma entfernt, und verdankt seine Bedeutung zwei Erzgängen, deren einer, Veta de Colquirirca, fast von Süd nach Nord streicht, und 2926 m in der Länge und 125 m in der Breite aufgeschlossen ist, während der andere, die Veta de Pariarirca, von Ost-

Süd-Ost nach West-Süd-West streichend, jenen kreuzt, und zwar, wie behauptet wird, gerade unter dem Marktplatz der Stadt. Dieser zweite Gang ist auf 1951 m Länge und 116 m Breite aufgeschlossen. Von diesen Hauptgängen zweigen sich zahlreiche kleinere Seitengänge ab und bilden ein Netzwerk [1]).

Die Entdeckung der dortigen Silbererze fällt in das Jahr 1630; sie sollen nach Castelnau seitdem jährlich für 2 170 000 Pfd. Sterl. Silber geliefert haben. Nach Domeyko finden sich Erzklumpen (*cascajo*) von enormer Grösse, aus Quarz und gelbem Thon bestehend, die fein zertheiltes gediegen Silber, jedoch nur etwa 0,19 Proc. führen. Die Pacos dieser Gruben, deren Silbergehalt auch nicht grösser ist, scheinen ausserdem Silberhornerz, Silberglanz und Arsensilberblende zu enthalten. Keines der dortigen Erze wird geröstet, und sie werden ebenso wie die vorher erwähnten von Ancachs behandelt.

Der Patioprocess in Chile. Der Silbergehalt der in Chile amalgamirten Erze ist ein sehr verschiedener. In Copiapo hat man selten solche mit weniger als 0,3 Proc. Silber, und diese werden amalgamirt, während die Haupterze von Arqueros, welche hauptsächlich Amalgam führen, gewöhnlich 1 bis 1,2 Proc., die Fahlerze von Machetillo 0,8 Proc., die kupferkiesreichen von Catemo und San Pedro Nolasco 0,5 bis 0,8 Proc. Silber enthalten.

Nach Domeyko wird der Patioprocess jetzt (1876) nur in beschränktem Maasse angewendet, und zwar selten für solche Erze, die durch Sulfuride, Arsenide, Antimonide etc. (*metales frios*) bezeichnet sind. Gewöhnlich röstet man sie mit oder ohne Salz; da jedoch der Process hier wie anderwärts in Amerika lange dauert und grosse Metallverluste mit sich führt, werden die *metales frios* jetzt theils roh, theils nach Verschmelzung mit Kupfer- und Bleierzen in Gestalt von Kupfersteinen ausgeführt [2]).

Die Erze von Arqueros mit gediegen Silber und Amalgam werden in Haufen mit Salz und Quecksilber (ohne Magistral) amalgamirt. Gegen Ende des Processes wird ein wenig Pir, d. h. pulveriges Bleiamalgam, aus gleichen Theilen Blei und Quecksilber, bisweilen zugesetzt, um einen Rest Chlorsilber zu zerlegen, welches vorhanden war oder sich gebildet hatte. Man beendigt die Arbeit in 6 bis 8 Tagen und giebt den Quecksilberverlust auf 4 Unzen pro Mark an.

Erze, die hauptsächlich Chlor- und Bromsilber führen, übergiebt man dem Tinaprocess (S. 60).

Die Plata piña Chiles soll noch 3 bis 4 Proc. Quecksilber enthalten, zuweilen auch etwas Blei und Kupfer. Sie ist deswegen 96 bis 97, selten 98 Proc. fein.

---

[1]) S. Tschudi, Reisen in Peru. Ferner: Pöppig, Reisen in Südamerika.
[2]) Vergl. den Amalgamationsprocess von Kröhnke im Folgenden.

Die Theorie des Patioprocesses.

Die Substanzen, welche bei diesem Process auf die Silbererze wirken, sind Chlornatrium, schwefelsaures Kupfer und Quecksilber; der Zweck ist, das Silber in Form von Amalgam abzuscheiden. Die Erze sind äusserst fein zertheilt, die Masse ist von Wasser durchdrungen, also den hinzugebrachten löslichen Körpern zugänglich, und die mechanische Durcharbeitung befördert die innige Berührung, auch die mit dem Quecksilber.

Nicht ein einzelner Vorgang kann bei dem Process stattfinden; es müssen Reactionen verschiedener Art eintreten, weil die Erze das Silber in dreifach verschiedener Form enthalten, nämlich:

1. als regulinisches Silber,
2. als Chlor- und Bromsilber,
3. als Schwefelsilber.

Der erste wissenschaftliche Versuch, die Vorgänge bei der Amalgamation zu erklären, ist von Karsten gemacht worden[1]), welcher erkannte, dass das aus der Wirkung von Chlornatrium auf schwefelsaures Kupfer entstehende Kupferchlorid der wesentliche Bestandtheil des Magistrals und das Hauptagens in dem Processe ist. Nachdem er eine Reihe von Versuchen über die Wirkung des Kupferchlorids auf Silber, Schwefelsilber, Schwefelsilberverbindungen und andere Schwefelmetalle angestellt hatte, und nachdem er die zersetzende Wirkung des Quecksilbers und anderer Metalle auf Chlorsilber geprüft hatte, kam er zu folgender Theorie der Amalgamation:

1. Das Kupferchlorid verwandelt metallisches Silber in Chlorsilber.
2. Das Chlorsilber wird durch Quecksilber in Silberamalgam und Quecksilberchlorür verwandelt.
3. Das Schwefelsilber und die Schwefelsilberverbindungen werden nur zu geringem Theil vom Kupferchlorid zersetzt.
4. Ein Theil des metallischen Silbers wird vom Quecksilber unmittelbar amalgamirt.
5. Ein Theil Quecksilber wird durch Kupferchlorid zu Quecksilberchlorür.

Der Antheil Quecksilber, welcher in Chlorür verwandelt wird, geht verloren.

Karsten hat später in Folge der Arbeiten von Malaguti und Durocher seine früheren Versuche wiederholt und seine Ansicht von den Vorgängen aufrecht erhalten, aber auch die Meinung ausgesprochen, der grösste Theil des Silbers gehe nicht aus der Zersetzung von Chlor-

---

[1]) Der Amalgamationsprocess. Abh. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1828.

silber hervor, sondern aus der unmittelbaren Wirkung des Quecksilbers auf Schwefelsilber.

J. Bowring hat in einer Schrift: *Aplicacion de la Quimica y de la Electricidad al beneficio de los metales de plata. Mexico 1858* seine Erfahrungen niedergelegt, welche eine Verbesserung der amerikanischen Amalgamation bezwecken sollen. Da Percy dieser Arbeit in seinem Werke nicht erwähnt, geben wir hier den wesentlichen Inhalt des Werkes nach der Uebersetzung von Burkart.

Bekanntlich wirken beim Patioprocess Chlornatrium, Kupfersulfat und Quecksilber auf die fein zertheilten Silbererze. Diese Silbererze sind vorherrschend Schwefelverbindungen: Schwefelsilber (Silberglanz) oder Schwefelantimonsilber (Rothgültigerz, Sprödglaserz, Polybasit, Fahlerz etc.).

Wenn nun auch erfahrungsmässig niemals der ganze Silbergehalt ausgebracht wird, so beweist dies nur, dass die Zersetzungsprocesse unvollständig sind, weil die Zertheilung der Silberverbindungen in einem grossen Haufwerk fremder Stoffe sie erschwert. Dass aber die Reaction jener drei Substanzen das Wesen des Processes ausmachen muss, leuchtet von selbst ein.

Chlornatrium und Kupfersulfat zerlegen sich unter Mithülfe des Wassers bis zu einem gewissen Punkt; es bildet sich Kupferchlorid. Eine chlornatriumhaltige Lösung von Kupferchlorid steht also mit dem Erz in Berührung. Wir wissen, dass eine solche, freilich langsam, Schwefelsilber und Schwefelantimonsilber zersetzt, dass Chlorsilber entsteht, sich aber nicht abscheidet, weil es im Chlornatrium aufgelöst bleibt. Es muss also hier ein wenn auch wohl nie vollständiger Angriff auf das Silbererz erfolgen.

Jetzt kommt Quecksilber hinzu. Dies kann gleichzeitig mehrfache Reactionen hervorrufen.

Einmal wird das entstandene, in Lösung befindliche Chlorsilber zu Silber und zu Amalgam, indem sich gleichzeitig Quecksilberchlorür bildet.

Andererseits kann das Quecksilber direct Schwefelsilber, welches noch vorhanden ist, zerlegen, denn Karsten hat gefunden, dass beim Zusammenreiben von natürlichem oder künstlichem Schwefelsilber mit Quecksilber sich Silberamalgam und Schwefelquecksilber bilden.

Endlich ist die Wirkung des Quecksilbers auf noch vorhandenes Kupferchlorid in Betracht zu ziehen. Karsten hat nun gezeigt, dass eine (Chlornatrium enthaltende) Lösung von Kupferchlorid durch Quecksilber entfärbt wird, dass sich Kupferchlorür und Quecksilberchlorür bildet[1]).

Wir dürfen also annehmen, dass in der Torta Kupferchlorür gebildet werde. Kann dies nun zersetzend auf Schwefelsilber wirken?

---

[1]) Nur bei einem Ueberschuss von Kupferchlorid, der beim Zusatz des Quecksilbers vorhanden ist, kann dies geschehen. Allein dies wäre ein fehlerhaft geleiteter Process.

Karsten verneint dies; das zugesetzte Schwefelsilber, sagt er, wurde nicht angegriffen. Boussingault hingegen fand (S. 15), dass Kupferchlorür, in Chlornatrium gelöst, Schwefelsilber in Chlorsilber verwandle, und ich habe dies durch besondere Versuche bestätigt (S. 16).

Bowring sieht nun die Grundlage des Patioprocesses in der Wirkung des Kupferchlorürs. Er empfiehlt, dasselbe direct darzustellen, z. B. aus natürlichem Kupferoxydul oder rothem Kupferglühspan durch Kochen mit Wasser, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure, wodurch man eine Lösung des Chlorürs in Chlornatrium erhält. Diese soll der Torta nach dem Kochsalz an Stelle des Magistrals zugesetzt werden, worauf man alles Quecksilber auf einmal incorporirt, alle 3 bis 4 Tage ein Repaso giebt, und die Arbeit in 12 bis 14 Tagen vollendet.

Er macht auch den Vorschlag, Kupferoxydul für sich mit Schwefelsäure zu kochen. Man erhält dabei bekanntlich schwefelsaures Kupferoxyd und Kupfer:

$$Cu^2O : H^2SO^4 = Cu; CuSO^4 . H^2O.$$

Ein solches Gemenge würde, einem Erzhaufen beigemengt, die geschwefelten Silbererze zu Silber reduciren, wie Bowring glaubt.

Da er gefunden zu haben glaubte, dass bei der Behandlung von Schwefelsilber mit Quecksilber, Kupferchlorid und Chlornatrium sich Schwefelsäure bildet, so nimmt er an, dass das neben Quecksilberchlorür entstandene Kupferchlorür Sauerstoff anziehe und diesen auf den Schwefel übertrage, der Sauerstoff mithin der Hauptfactor beim Patioprocess sei und das Kupferchlorür hier eine ähnliche Rolle spiele, wie das Stickstoffoxyd bei der Schwefelsäurefabrikation; Chlorsilber bilde sich in der Torta überhaupt nicht. Die freie Schwefelsäure werde aus dem Chlornatrium Chlor (!) entwickeln, welches dann Kupferchlorid bilde.

Ein anderer Abschnitt von Bowring's Schrift handelt von dem Nutzen der Elektricität bei der Reduction der Silbererze. Er will gefunden haben, dass jedes Silbererz durch einen elektrischen Strom bei Gegenwart von Chlornatrium so zersetzt wird, dass in kurzer Zeit alles Silber in Chlorsilber verwandelt sei, weshalb er die Anwendung elektrischer Batterien den amerikanischen Hüttenleuten empfiehlt.

Das Vorstehende mag einen Begriff von der „Chemie" des Herrn John Bowring geben, welche Kupferoxychlorid und Schwefel zu Schwefelsäure und Kupferchlorür werden lässt. Es ist den mexicanischen Hüttenleuten nicht zu verargen, wenn sie, wie er selbst sagt, ein grosses Vorurtheil gegen jede Neuerung haben.

Auch der Entdeckung Bowring's müssen wir gedenken, dass viele mexicanische Silbererze Silberoxyd enthalten; so z. B. die von der Grube Rosario bei Pachuca $^2/_3$ ihres Silbers als Oxyd, $^1/_3$ als Schwefelsilber; die von Santa Iñes bei Real del Monte $^9/_{10}$ als Oxyd, jedoch sei dies nicht frei, sondern an Manganoxyd gebunden. Die Art, wie Bowring zu dieser Entdeckung gelangt ist, besteht darin, dass er das Erz

mit einer Lösung von Cyankalium digerirt; das sich dabei auflösende Silber setzt er im Erz als Oxyd voraus. Er behauptet, Schwefelsilber sei zwar auch löslich in Cyankalium, werde aber daraus durch Säuren als solches gefällt.

Die Anwendung von Kupferchlorür als Magistral behandelt ein folgendes Capitel.

Schon Boussingault hatte [1]) dem Kupferchlorür eine wesentliche Rolle beim Patioprocess zugetheilt, indem er annahm, das Chlorid werde theils durch Quecksilber, theils durch Schwefelsilber der Hälfte seines Chlors beraubt, das Kupferchlorür durchdringe, durch Chlornatrium gelöst, die ganze Masse, zersetze das Schwefelsilber, und das sich im Chlornatrium lösende Chlorsilber werde vom Quecksilber zersetzt.

Hierzu ist zu bemerken, dass eine Lösung von Kupferchlorür bei Berührung mit der Luft so schnell einen Absatz von Kupferoxychlorid erzeugt, dass man nicht annehmen kann, es erhalte sich tagelang in der durchgearbeiteten Torta. Ohne die Bildung und Einwirkung einer gewissen Menge Kupferchlorür beim Patioprocess leugnen zu wollen, können wir ihm doch keinen wesentlichen Einfluss zugestehen.

In einer mexicanischen Zeitschrift, El Repertorio, vom Jahre 1876 erschien ein Aufsatz von Vicente Fernandez in Guanaxuato unter dem Titel: *La Teoria del Beneficio de Patio por Amalgamacion*, welchen der Verfasser damals die Güte hatte mir zuzuschicken, und dem ich das Folgende entlehne.

Nachdem der Verfasser die Gegenwart von Chlorsilber in der Torta constatirt hat, verwirft er die Annahme, dass Kupferchlorür Schwefelsilber zersetze, weil er annimmt, ersteres entstehe aus dem Chlorid lediglich durch das gediegene Silber, was doch nicht immer oder doch nicht in hinreichender Menge vorhanden sei. Er hat übersehen, dass auch durch das Quecksilber Kupferchlorür entstehen kann. Er beschreibt das Verhalten des Rothgültigerzes zu Kupferchlorid, theilt jedoch keine Zahlen mit, und vermuthet, dass bei der Wirkung von Kupferchlorid auf Schwefelsilber sich Silberchlorür, $Ag^2 Cl$, bilde:

$$2\,Ag^2S : CuCl^2 = 2\,Ag^2Cl,\ CuS,\ S.$$

Ueberhaupt nimmt er an, dass Kupferchlorid auf Silber nicht in der Weise wirke, wie Karsten und Boussingault gefunden haben:

$$2\,CuCl^2 : 2\,Ag = 2\,AgCl,\ Cu^2Cl^2,$$

sondern

$$2\,CuCl^2 : 4\,Ag = 2\,Ag^2Cl,\ Cu^2Cl.$$

Dass diese Annahme unrichtig sei, wurde S. 12 gezeigt.

Wir übergehen die bloss qualitativen Prüfungen des Verhaltens von Kupferchlorür gegen Schwefelsilber und Rothgültigerz, und bemerken

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 51, 337 (1834).

nur, dass nach der Meinung von Fernandez das beim Patioprocess entstehende Chlorsilber nicht das gewöhnliche, sondern das Chlorür Ag^2Cl ist, welches in Chlornatrium sich löst.

Die von mir angestellten Versuche über das Verhalten des Schwefelsilbers und des Rothgültigerzes gegen die beiden Chloride des Kupfers haben gezeigt, dass unter günstigen Verhältnissen in allen Fällen eine vollständige oder fast vollständige Zersetzung erfolgt. Wenn beim Patioprocess diese Bedingungen sich nicht immer erfüllen, so werden die Reactionen zwar unvollständig sein, doch aber in der Art vor sich gehen, wie die Versuche im Kleinen mit reinen und feinzertheilten Substanzen und mit Hülfe der Siedhitze es gezeigt haben.

Hiernach bildet sich Chlorsilber:

1. Aus Kupferchlorid und Silber.
2. Aus Kupferchlorid und Schwefelsilber.
3. Aus Kupferchlorür und Schwefelsilber.
4. Aus Kupferchlorid und Arsensilberblende.
5. Aus Kupferchlorid und Antimonsilberblende.
6. Aus Kupferchlorür und beiden letzteren.

Es ist aber aus Allem, was wir über den Patioprocess wissen, ersichtlich, dass ein wesentlicher Antheil Silber gar nicht zu Chlorsilber wird, sondern sich direct in Amalgam verwandelt. Dies ist einerseits gediegen Silber als solches, andererseits entsteht es aus Schwefelsilber durch Quecksilber an sich oder unter Mitwirkung von Eisen, und zwar gilt dies nicht bloss für das als Silberglanz vorhandene, sondern auch für andere geschwefelte Silbererze.

Andererseits darf man die Chlorsilberbildung im Patioprocess nicht als eine bloss oberflächliche ansehen.

Die Anwendung von Kupferchlorür bei der Amalgamation.

(Methode von Kröhnke.)

In neuerer Zeit ist in Chile zur Entsilberung geschwefelter Silbererze (*metales frios*), welche beim Patioprocess nur sehr unvollkommen zersetzt werden, und die deshalb grossentheils in den Waschrückständen (*relaves*) bleiben, die Anwendung von Kupferchlorür durch Kröhnke empfohlen worden. Es ist eine Fässeramalgamation, bei welcher statt reinen Quecksilbers ein Zink oder Blei enthaltendes Amalgam benutzt wird, und welche auf grösseren Werken (Copiapo, Antofagasta) mit bestem Erfolge betrieben wird, deren Details aber geheim gehalten werden.

Percy giebt auf Grund eines Berichtes von Prime Folgendes an: Das feingemahlene Erz wird mit einer Lösung von 5 Proc. Kochsalz zu einem Teig angerührt, und in Rotationsfässern mit einer gesättigten Kochsalzlösung, welche mit Kupfervitriol und Kupfer erhitzt worden ist, 20 bis 30 Minuten behandelt, worauf man 20 bis 25 Mal so viel Quecksilber, als Silber vorhanden ist, zusetzt, und die Fässer sechs Stunden umgehen lässt. Bei einem wesentlichen Gehalte an Chlor- und Bromsilber füge man dem Quecksilber Blei hinzu, und befreie das Amalgam durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak von einem Kupfergehalt.

Nach den Mittheilungen von Richter und Hübner werden die Erze auf Kollermühlen (*trapiches*) mit Wasser äusserst fein gemahlen; in Sümpfen (*pozos*) setzt sich das Erzmehl ab. Die Amalgamation selbst geschieht in grossen liegenden Fässern, welche innen noch mit einer besonderen Rührvorrichtung versehen sind. Das Erzmehl wird in Quantitäten von 2950 kg trocken eingefüllt, und dann erst durch heisses Wasser in einen ziemlich steifen Brei verwandelt. Später wird eine Auflösung von Kupferchlorür in Kochsalz hinzugefügt, welche man erhält, indem man Kupferplatten mit einer Kochsalz enthaltenden Kupfervitriollösung erhitzt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Schliesslich setzt man Quecksilber und Zink hinzu. Die relativen Mengen der Stoffe und die Zeit ihres Zusatzes sind bis jetzt nicht bekannt geworden. Das entstandene Amalgam wird ausgewaschen und dann von seinem Zink- und Kupfergehalt auf nassem Wege befreit; wie dies geschieht, ist gleichfalls ein Geheimniss, die Berichterstatter vermuthen, dass es durch eine Lösung von Kupferchlorür und Kochsalz geschieht. Mit Hülfe eines Centrifugalapparates wird es von überschüssigem Quecksilber getrennt und schliesslich destillirt. Das Ausgeglühte enthält 96 bis 97 Proc. Silber, es wird umgeschmolzen und enthält dann bis 98 Proc. Silber und 0,2 bis 0,4 Proc. Kupfer.

Das Verfahren bringt aus Erzen, welche gediegen Silber, die Haloidsalze, geschwefelte Silbererze bei mässigen Mengen Bleiglanz, Schwefelkies und Zinkblende enthalten, das Silber bis auf 2 Proc. aus; es verbraucht von Quecksilber 12 bis 35 Proc. vom Silber und erfordert wenige Stunden Arbeit[1]).

Literatur.

Ausser obiger Abhandlung:
Berg- und hütt. Ztg. 1871, Nro. 4.
Amer. Chemist. 487 (1873).
Dingl. Journ. 208 und 226.

---

[1]) Der Aufsatz enthält auch eine interessante Beschreibung des Probenehmens und die Resultate vergleichender Proben in Chile und Freiberg.

Der Cazo- oder Caldronprocess.

(Die Kesselamalgamation.)

Alonso Barba soll dieses Verfahren 1609 in Tarabuco, Provinz Charcas (jetzt zu Bolivia gehörig), erfunden haben [1]), indem er Quecksilber mit Silbererz in einem kupfernen Kessel behandelte. Er erhielt von der Real Audiencia von La Plata ein Privilegium, machte aber sein Verfahren nachher bekannt. Indem wir die ursprünglichen Angaben Barba's hier fortlassen, wenden wir uns zu dem heutigen Stande des Verfahrens.

In Mexico wird die Kesselamalgamation seit langer Zeit, wenn auch nicht in dem Umfange wie in Südamerika, betrieben, was Duport darin begründet sieht, dass hier weit mehr passende, namentlich Silberhaloidsalze enthaltende Erze vorkommen. Man verarbeitet fast immer Colorados, mahlt sie auf der Arrastre jedoch weniger fein, als für den Patio, weil sie durch Waschen concentrirt werden, was auf der Planilla geschieht, und wobei 2 Proc. (1 bis 2 Proc. nach Duport) zurückbleiben. Die hierzu benutzte Planilla ist eine concav geneigte Fläche, mit einem Trog am unteren Ende. Beim Waschen breiten sich die schweren Theile, der Schlich, selten bis zur Mitte aus, während sich die leichten am unteren Ende sammeln und hier eine 0,1 bis 0,2 m dicke Schicht bilden. Wenn man glaubt, die Concentration sei hinreichend, nimmt man eine Scheibe von der ganzen Breite jener Schlammschicht und verwäscht sie. Findet sich etwas Plata verde, so wird der Schlamm auf den Schlich zurückgeworfen und von Neuem gewaschen, worauf er in Sümpfe gelangt, die auch denjenigen vom Mahlen in der Arrastre aufnehmen.

Der früher gebrauchte Kessel oder Cazo war dem von Barba beschriebenen sehr ähnlich, nämlich ein rundes Gefäss, dessen 0,03 bis 0,08 m dicker Boden aus Kupfer besteht, während die oberen Theile Holz oder Stein sind. Dieser Kessel hat am Boden 0,7 m, oben 1 m Durchmesser bei 0,5 m Tiefe. Die Fugen dichtet man mit Thon und überzieht mit solchem auch die Aussenseite, die dann durch eine Lage Adobes (Luftziegel) noch geschützt wird. Unter dem Kessel brennt ein Holzfeuer. An einer Stelle führt aus dem Kupferboden ein abwärts geneigtes Rohr, welches zuletzt die Flüssigkeit des Kessels in ein Bassin ableitet.

Nach dem Anzünden des Feuers beschickt man den Kessel mit Wasser und Erz, und setzt, wenn die Masse Blasen wirft, 10 bis 12 Proc. Salz hinzu (ein früherer Zusatz würde zur Folge haben, dass Erz und Salz sich fest an den Boden setzen) und rührt beständig um. Alsdann

---

[1]) *Arte de los metales 1640.* Die französische Uebersetzung ist von 1752.

folgt die Beimischung des Quecksilbers, dessen Menge sich nach der des Silbers richtet, höchstens die doppelte. Zuerst setzt man ein Viertel zu; nach einer Stunde prüft man die schwersten Theile und das Amalgam, welche mittelst eines an einem Stocke befestigten gekrümmten Horns herausgenommen werden. Man verwäscht sie in einer Schale und findet das Amalgam, wenn die Arbeit gut im Gange ist, als sehr feine Körner von hell bleigrauer Farbe. Diese Art Amalgam heisst *polveo* und enthält etwa $^2/_3$ an Silber. Von Zeit zu Zeit wird mehr Quecksilber zugesetzt, die Probe wiederholt, so lange man bemerkt, dass Härte und Vertheilung des Amalgams sich ändern. Zuletzt macht man noch die „rohe Probe“ (*prueva en crudo*): Eine gewisse Menge Amalgam, in einem Hornlöffel gewaschen, wird mit wenig Quecksilber versetzt und mit den Fingern gerieben; vereinigt sich jenes mit dem Amalgam, so dass dies fest bleibt, so setzt man noch Quecksilber im Cazo hinzu und fährt mit der Arbeit fort. Im anderen Falle wird der flüssige Kesselinhalt mit Eimern in ein Reservoir gefüllt und bei der nächsten Arbeit wieder benutzt. Der Bodensatz von Erz und Amalgam wird in grosse Waschschüsseln gebracht und zwar unter Zusatz von ebensoviel Quecksilber, als man in den Kessel gebracht hatte, damit das Amalgam sich sammele und nicht vom Wasser fortgeführt werde, was ein wichtiger Punkt ist.

Nach Duport wurde schon vor längerer Zeit der Cazo durch einen grösseren Kessel (*fondon*) ersetzt, welcher nach dem Princip einer Arrastre construirt ist und bei welchem die Rührvorrichtung durch ein Maulthier in Bewegung gesetzt wird und zwei Kupferblöcke (*voladoras*) auf dem Boden umhergeschleift werden. Nach Laur ist die Charge 48 Arrobas (1200 spanische Pfund) Erz und $2^1/_2$ bis 3 Arrobas Schlamm von nicht verwaschenen Erzen. Es werden 10 Proc. Salz zugesetzt; die beiden ersten Mengen Quecksilber sind zusammen dem Gewicht des Silbers gleich; spätere Zusätze erzeugen ein hinreichend flüssiges Amalgam.

Nach dem Eintragen des Wassers und des Erzes wird der Apparat in Bewegung gesetzt, und nach zwei Stunden, wenn die Masse lebhaft kocht, das Salz und die erste Dosis Quecksilber, worauf die Bewegung so beschleunigt wird, dass das Maulthier in der Minute 10 Mal umläuft. Dann wird eine Probe genommen, gerade so wie oben nach Duport beschrieben ist, und die Operation ebenso zu Ende geführt, wozu sechs Stunden gehören.

Nach Duport kommt es bei dieser Art der Amalgamation vor Allem darauf an, dass das Quecksilber oder Amalgam dem Kupfer nicht anhafte. Bei wiederholten Versuchen fand er, dass dies nicht geschieht, so lange das Verhältniss von Quecksilber und reducirtem Silber = 2 : 1 (also Hg : Ag) sei. Auch bei doppelt so viel Quecksilber adhärirte es nicht, allein bei einem grösseren Verhältniss trat es ein, und auch, als das Amalgam allmälig silberreicher wurde, hörte dies nicht auf. Auch bei zu langsamer Drehung bekleiden sich die beiden Kupferblöcke mit einer dünnen aber festen Amalgamschicht. Man kann in solchem Falle

nichts thun, als die Arbeit unterbrechen und die Kupferflächen reinigen. Abgesehen hiervon liefert der Cazoprocess gleichförmige Resultate in kurzer Zeit und hängt nicht von der Geschicklichkeit der Arbeiter ab.

Der Verlust von Quecksilber soll bloss mechanischer Natur sein, und nach den Versuchen von Duport zu Catorce 2 bis 3 Proc. nicht übersteigen. Dasselbe sagt Laur bezüglich dieses Werkes und des von Matehuala. Die Erhaltung des Quecksilbers ist also das Bezeichnende für den Cazoprocess.

Von den beiden Genannten wird übereinstimmend versichert, dieser Process sei für geschwefelte Erze unbrauchbar, so dass dieselben sich unzersetzt in den Waschrückständen finden. In Cerro de San Pedro Potosi (Mexico) fand Laur in ihnen 0,075 Proc., zu Matehuala 0,125 Proc. Silber. Nach Duport lassen sie sich nach dem Waschen auf der Planilla für den Patioprocess verwenden. Es ist dabei zu beachten, dass die Arbeiter (*cazeadores*) aus Furcht vor dem Anhängen des Quecksilbers oft zu wenig zusetzen, so dass nicht alles Silber sich in Amalgam verwandeln kann und in die Rückstände geräth.

Theorie des Cazoprocesses. Das vorhandene Chlor- (Brom-) silber wird durch das Kupfer reducirt, begünstigt durch die kochende Chlornatriumlösung. Es bildet sich Kupferchlorid, welches dann in Kupferchlorür übergeht.

Diese von Percy gegebene Erklärung widerspricht den Erfahrungen Karsten's, welcher fand, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Quecksilber und Kupfer sich nur Quecksilberchlorür bildet (S. 24).

Anwendung von Kupferchlorür als Magistral.

Fonseca nimmt mit Malaguti und Durocher an, dass Schwefelsilber durch Kupferchlorür zu Silber reducirt werde:

$$Ag^2S : Cu^2Cl^2 = 2\,Ag;\ Cu\,S;\ Cu\,Cl^2.$$

Dies ist jedoch durch meine Versuche widerlegt worden. Das Abgeschiedene enthält Chlor und giebt mit Ammoniak eine blaue Lösung, was unmöglich ist, wenn es nur aus Silber und Schwefelkupfer bestände. Ich habe gezeigt, dass

$$Ag^2S : Cu^2Cl^2 = 2\,Ag\,Cl,\ Cu\,S,\ Cu,$$

und dass, da $Cu\,Cl^2$ nicht schon vorhanden sein kann, durch die Wirkung des Ammoniaks 2 Ag und $Cu\,Cl^2$ entstehen (S. 5).

Die von Kröncke angenommene Zersetzung des Rothgültigerzes durch Kupferchlorür, nämlich

$$2\,Ag^3Sb\,S^3 : 3\,Cu^2Cl^2 = 3\,Ag^2S,\ 3\,Cu^2S,$$

ist ebenfalls ganz unrichtig. Nach ihm sollten 100 Thle. dunkles Rothgültigerz ein Product liefern, in welchem Ag : Cu : S = 1 : 1 : 1 At.

enthalten wäre, d. h. das gegen 59,8 Silber 35,2 Cu und 17,7 Schwefel enthielte.

Nach meinen Versuchen jedoch ist in diesem Product auch der ganze Antimongehalt des Erzes sowie eine gewisse Menge Chlor vorhanden, und zwar ist

$$Ag : Cu : Sb : S : Cl = 3 : 1 : 1 : 3 : 1,$$

so dass

$$2\,Ag^3SbS^3 : Cu^2Cl^2 = 2\,AgCl,\ Ag^2S,\ 2\,Ag,\ 2\,CuS,\ Sb^2S^3.$$

Das Kupferchlorür verwandelt also, bei Gegenwart von Chlornatrium, nur $^1/_3$ des Silbers in Chlorsilber.

Da trotz überschüssigen Kupferchlorürs noch Schwefelsilber vorhanden ist, so möchte man glauben, dasselbe sei als $AgSbS^2$ zugegen, welches dem Angriff des Chlorürs widerstehe. Demgemäss würden $2\,Ag^3SbS^3$ in $2\,AgSbS^2$ und $2\,Ag^2S$ zersetzt, und letztere gäben mit Cu^2Cl^2

$$2\,AgCl,\ 2\,Ag,\ 2\,CuS.$$

Wenn nun auch aus der primären Wirkung des Kupferchlorürs nicht bloss Schwefelsilber, sondern auch Chlorsilber und Silber hervorgehen, so werden doch alle bei der Einwirkung des Zinks und Quecksilbers schliesslich Silberamalgam liefern.

Dieser Process ist unter den Modificationen der amerikanischen Amalgamation ohne Frage der vollkommenste.

Die Kessel- (Pfannen-) Amalgamation oder der Washoeprocess.

Bei der grossen Wichtigkeit, welche die Silberproduction der westlichen Staaten und Territorien Nordamerikas in neuerer Zeit erlangt hat, fügen wir dem Werke von Percy den nachfolgenden Abschnitt bei, welcher insbesondere jene Art der Kesselamalgamation behandelt, welche man als „Washoeprocess“ bezeichnet. Zum Grunde liegt Vol. III des *Report of the geological exploration of the fortieth parallel* u. d. T. *Mining Industry by J. Hague. Washington 1870*, welches Werk der Bearbeiter dem *Office of the Chief of Engineers* durch die *Smithsonian Institution* verdankt.

Vergl. ferner: Mittheilungen über die Metallindustrie in den Vereinigten Staaten. Ztschr. f. d. Pr. Berg- u. Hüttenwesen, Bd. 25.

Berg- und hüttenmännische Mittheilungen aus den westlichen Staaten. Koch, Ebendas. Bd. 26 und 27.

Westlich vom hundertsten Längengrade zieht sich längs des grossen Oceans vom südlichen Mexico bis zum Nordpolarmeere eine Reihe von Bergketten und Hochflächen, deren Breite, im Süden in Mexico, 400 englische Meilen, nach Norden hin schnell zunimmt, und unter dem 40. Breitengrade ihr Maximum, 1000 Meilen, erreicht. Von dort zieht sie sich weiter nach Norden wieder zusammen bis auf die ursprünglichen Dimensionen. Der mittlere Theil dieses Gebirgslandes wird mit dem Namen „Das grosse Becken“ (*great basin*) bezeichnet, eine Benennung, welche Fremont ursprünglich einer Bodendepression beilegte, deren Gewässer nirgends den Ocean erreichen, die aber jetzt sehr gewöhnlich für den mittleren wüsten Theil zwischen den californischen Gebirgen und dem Felsengebirge (*Rocky Mountains*) gilt.

Dieses grosse Becken wird im Westen von der Sierra Nevada begrenzt, ostwärts aber von der Wahsatschkette. Ein Durchschnitt von 500 Meilen Länge durch dieses Gebiet unter dem 40. Parallel zeigt eine jähe Senkung von der hier bis zu 3000 m sich erhebenden Sierra Nevada bis zu einer Ebene, welche jene auf eine Strecke von 1000 Meilen begleitet und nach Osten ziemlich wagerechte wüste Ebenen bildet, die nur hier und da von isolirten Höhen unterbrochen sind. Von diesem Gebiete sterilen Flachlandes, dessen Meereshöhe etwa 1200 m beträgt, steigt der Boden nach Osten hin allmälig an, und es treten parallele von Norden nach Süden streichende Bergketten auf, welche durch muldenförmige Thäler getrennt sind. Da wo der 40. Breitengrad den 116. Meridian schneidet, erreichen diese Erhebungen ihr Maximum; überschreitet man sie nach Osten, so sinkt das allgemeine Profil des Landes nach und nach wieder zu einem zweiten Gürtel von Tiefebenen, die an Unfruchtbarkeit mit denen des westlichen Beckens wetteifern. Auch dadurch gleicht das Wüstenbecken von Utah jenem, dass die hohe und steile Wahsatschkette dasselbe unmittelbar abschliesst, und ihr zerrissener Kamm an die Gipfel der Sierra Nevada erinnert. Im Mittel erreichen die Bergzüge, welche beide Becken trennen, eine Höhe von 2700 m, während der Boden des östlichen Beckens eine Meereshöhe von 1200 bis 1800 m besitzt.

Beschreibt man von jenem Kreuzungspunkt des 40. Parallels und 116. Meridians mit einem Radius von 250 englischen Meilen einen Kreis, so bezeichnet die Peripherie desselben eine fortlaufende Bodenvertiefung; es wechseln hier Sandebenen mit Salzwüsten, denen jedes organische Leben fremd ist, denn nur in dem centralen Berglande giebt es grasbewachsene Thäler, selbst Bäume, welche der Ebene ganz fehlen, ja in der Nähe des ewigen Schnees, welcher die höheren Gipfel bedeckt, entwickelt sich eine reiche Vegetation.

Die Karten dieser Gegend zeigen einen deutlichen Parallelismus der Höhenzüge von Südost nach Nordwest. Das Material der Gebirge ist dort sehr mannigfaltig, denn die verschiedensten plutonischen und sedimentären Gesteine finden sich vor. Aber die Hauptmasse bilden gleichartig gelagerte Schichten der jüngsten Juraformation bis hinab zu den

ältesten azoischen Bildungen. Durch sie sind Granite emporgestiegen, von Quarzporphyr, Syenit, Granulit, Greisen begleitet. Nach J. D. Whitney fällt ihre Hebung in die spätere jurassische Periode und liegt diejenige der Sierra Nevada zwischen Lias und Kreide, denn die sandigen und thonigen Glieder der letzteren ruhen dort in abweichender Lagerung auf den gehobenen und veränderten jurassischen Schiefern.

Geognostische Untersuchungen haben gelehrt, dass alle jene Parallelketten gleich ihrer östlichen Grenzmauer, dem Wahsatschgebirge, dem nämlichen Hebungssysteme angehören. Während am Westfuss der Sierra Nevada der Grosse Ocean einen Gürtel von sandigen und thonigen Schichten geschaffen hat, der in der Kreideperiode und weit in die Tertiärzeit hinein sich ruhig vergrösserte, hat jenes Meer, welches einst das Mississippigebiet bedeckte, in ganz ähnlicher Art an der Ostseite des Wahsatschgebirges eine ähnliche Schichtenfolge von Kreide- und Tertiärablagerungen gebildet.

Nachdem die älteren Sedimentgesteine von granitischen Massen gehoben und durchbrochen waren, haben sich vulcanische Gesteine später den Weg gebahnt. Auf den Gebirgskämmen, auf dem Grunde des Grossen Oceans, an zahllosen Stellen des ganzen Terrains sind einst vulcanische Ausbrüche erfolgt, die nicht selten die älteren Gesteine überdeckt oder vorhandene Vertiefungen ausgefüllt, überall aber gewaltige Lavaberge, mitunter Vulcankegel von der ausgeprägtesten Form gebildet haben.

Lange vor dem Absatz der paläozoischen Schichten erhob sich eine abgeschlossene Gebirgsgruppe von Granit und krystallinischen Schiefern, in welcher Eisenglanz eingelagert ist, in Arizona und vermuthlich auch in einem grossen Theile des nördlichen centralen Mexico, und nach der Terziärzeit hat überhaupt eine Reihe von Störungen stattgefunden, und es sind alle diese Perioden geologischer Thätigkeit von allgemeiner Bedeutung für das ganze Gebiet.

Die Cordilleren schliessen überall Lagerstätten der edlen Metalle ein. In der Küstenkette liegen Quecksilber, Zinn und Chromeisenerz, in der Sierra Nevada und den Oregon Cascades finden wir auf der Westseite zwei Zonen, am Fusse eine Reihe von Kupfererzlagern, in mittlerer Höhe goldführende Ablagerungen. Diese und die goldführenden Quarzgänge dehnen sich weit nach Norden, bis Alaska, aus; überall Gold in Quarz, in Schwefelkies, in den Spalten aufgerichteter und veränderter Juragesteine. Auf der Ostseite treffen wir dagegen, und zwar südlich bis nach Mexico, eine Zahl von Silberbergwerken, deren Erze häufig in vulcanischem Gestein liegen.

Eine andere Reihe von Silbererzvorkommen zieht sich durch das mittlere Mexico, Arizona, Nevada und das innere Idaho, und tritt vorwaltend in älteren Gesteinen auf. Durch Neu-Mexico, Utah und das westliche Montana verläuft ein Strich silberhaltigen Bleiglanzes, und ebenso

deutlich lässt sich ostwärts ein Zug goldhaltiger Lager verfolgen, welcher durch Neu-Mexico, Colorado, Wyoming und Montana sich erstreckt.

Die geologische Geschichte der Cordilleren deutet auf zwei Perioden, welche durch Hebungen und Eruptionen bezeichnet sind, und die Bedingungen zu einer späteren Solfatarenbildung und demgemäss zur Entstehung von Erzlagerstätten geliefert haben. Die erste dieser Perioden, welche in der Jurazeit ihren Höhenpunkt erreichte, hat in dem ganzen Gebiete eine durchgreifende Umwälzung hervorgebracht; die zweite, in die Tertiärzeit fallende, hat jene Gänge gebildet, welche die älteren vulcanischen Gesteine durchsetzen. Beide Perioden haben zwei Arten metallischer Ablagerungen geschaffen; der ersten gehören die Gänge an, welche im Granit oder in den mehr oder minder metamorphosirten Gesteinen, von den azoischen bis zu den Jurabildungen, aufsetzen. Es sind vor Allem die Goldgänge Californiens, welche hierher gerechnet werden müssen. Dagegen verdanken den in der Tertiärzeit ausgebrochenen vulcanischen Massen diejenigen Erzgänge ihr Entstehen, wegen deren Mexicos Silberreichthum weltbekannt ist, nicht minder aber trifft man sie am Colorado, überhaupt ostwärts von der Sierra Nevada. In unserem Gebiet sind sie vor Allem in dem Washoedistricte von Bedeutung, wo das Comstocklager, obwohl an einer Stelle die älteren Bildungen scheinbar berührend, doch der Hauptsache nach in einem jüngeren vulcanischen Gestein liegt. Der District Omyhoe in Idaho dehnt sich auf dem Kamme einer Granitkette aus, welche von vulcanischen Gängen (Dykes) vielfach durchsetzt ist, und deren Masse von dem ältesten Propylit (Oligoklas und Hornblende) bis zum jüngsten Basalt variirt. Das Verhalten dieser Gesteinsgänge zu den Erzgängen lässt keinen Zweifel darüber, dass letztere in der Tertiärzeit sich gebildet haben.

Das Comstocklager. In dem Washoe-Grubendistrict liegt diese berühmte, 1859 entdeckte Lagerstätte am Fusse des Mount Davidson und bezeichnet in ihrem mittleren Verlauf eine Contactlinie zwischen Syenit und dem darüber ergossenen Propylit. Ihre Länge wird zu 6700 m, ihre Breite zu 20 bis 200 m angegeben, und die Städte Goldenhill und Virginia [1]) stehen auf ihrem Ausgehenden. Nur wenige Mineralien kommen vor: Gediegen Gold und Silber, Silberglanz, Polybasit, Sprödglaserz, etwas reicher Bleiglanz, selten Rothgültigerz. In dem Quarz, der einzigen Gangart, finden sich Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende, Eisenoxyd, Manganoxyde, Sulfate und Carbonate von Kalk, Magnesia, Kupfer und Blei. Sehr selten sind Silberhornerz und gediegen Kupfer. Die oxydirten Erze reichen bis zu 150 m Tiefe; bis zu dieser Grenze erstreckt sich auch der rothgefärbte Quarz. Die einzelnen Erzkörper heissen *bonanzas*; sie sind Quarzmassen, von dem Erzgemenge durchwachsen, und vertheilen sich auf drei Gruppen: Goldhill, Virginia

[1]) 1981 m über dem Meere.

und Ophir, welche in einem Zeitraum von neun Jahren jährlich 11 Mill. Dollars Ausbeute gegeben haben.

Den vorhandenen Analysen zufolge ist der Gehalt der Comstockerze

an Silber	2,786	bis	0,05 Proc.
„ Gold	0,57	„	0,001 „

Wir übergehen den Grubenbetrieb und wenden uns sofort zu den Hüttenprocessen.

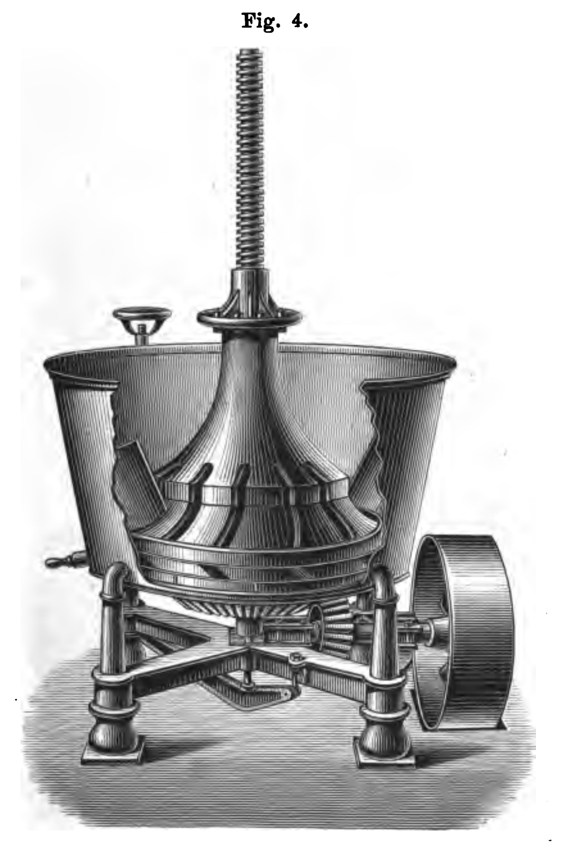
Classification der Erze. Sie wurden früher und werden zum Theil noch in drei Classen getheilt, wobei der Zweck maassgebend ist, die reichen Erze, die eine sorgfältigere Behandlung erfordern, von den ärmeren zu sondern. Zur ersten Classe gehören solche, die, der Probe zufolge, pro Tonne 100 bis 150 Doll. Werth haben, zur zweiten diejenigen, bei welchen derselbe 90 bis 150 Doll. beträgt, und zur dritten die ärmeren Erze. — Die der ersten Classe machen nur einen kleinen Bruchtheil des Ganzen aus. In manchen Gruben ist die Qualität der Erze so gleichförmig, dass man sie gar nicht trennt. Etwa 25 bis 30 Proc. ihres gesammten Werthes kommt auf das Gold. Sie werden durch die Art von Pfannenamalgamation zu Gute gemacht, welche man den „Washoeprocess" nennt. Die dazu bestimmten Erze werden durch eiserne Pochstempel zermalmt, welche in eiserne Mörser fallen, nur grosse Stücke werden zuvor durch den Hammer oder einen Steinbrecher zerkleinert, wozu Blake's Maschine besonders dient. Die Stempel wiegen 250 bis 500 kg, und fallen in der Minute 70 bis 90 Mal und sind so arrangirt, dass ihrer vier oder fünf in einem Mörser arbeiten. Durch einen beständigen Wasserzufluss werden die feinen Erztheile auf eiserne Siebe geführt, welche sich vor dem Mörser befinden. Der Erzschlich gelangt in eine Reihe Sümpfe, aus Planken construirt, 0,9 bis 1,2 m tief, in ihren oberen Theilen mit einander communicirend, so dass die Masse aus dem einen in den anderen fliesst und den letzten ziemlich klar verlässt. Die leichten, meist aus Gestein bestehenden Theile setzen in grösseren Klärbassins ihren Inhalt ab, sind aber, obwohl sie edles Metall enthalten, bis jetzt noch nicht in Arbeit genommen worden.

Die Pfannen. Seit der ersten rohen Pfanne hat man verschiedene Apparate erdacht, deren jeder seine Anhänger zählt. Im Allgemeinen ist die *pan* ein rundes Gefäss, meist aus Gusseisen, aber mitunter mit Holzwänden, 1,2 bis 1,8 m im Durchmesser und etwa 0,6 m tief, welches einen centralen Conus enthält, in welchem der verticale Schaft sich dreht, der den Läufer (*muller*) in Bewegung setzt. Dem inneren Pfannenboden ist ein falscher Boden angefügt, der entweder in Abschnitte (*dies*) getheilt oder ganz ist, im Durchmesser etwas kleiner als die Pfanne, und mit einer centralen Oeffnung für den Pfeiler versehen. Er stellt die untere Mahlfläche dar. Der Läufer ist ebenfalls eine Eisenplatte, vom Durchmesser der Pfanne und von flach conischer Form, der Form des Pfannenbodens. Seine untere Seite ist mit Schuhen (*shoes*) von Eisen besetzt, die etwa 0,025 m dick sind. Der Läufer ist an der

Glocke (*driver*) befestigt, welche über den Mittelpfeiler des Kessels geschoben und mit dem inneren verticalen Schaft verbunden wird. Durch besondere Vorrichtungen lässt der Läufer sich stellen, um seine Entfernung von der Bodenplatte und seinen Effect zu modificiren, durch andere wird der breiige Inhalt aufgerührt. Manche Pfannen besitzen eine Einrichtung zur Dampfheizung, während bei anderen der Dampf direct in das Innere geleitet wird.

Die Figuren 4, 5, 6, 7 erläutern die Pfannen des Washoeprocesses.

Fig. 4.



Wheeler's und Randall's Excelsior pan.

A Pfannen,
B Innerer Conus,
C Mittelschaft,
D Läufer,
E Glocke,
f Oeffnung zur Befestigung der Schuhe,

g Schuhe,

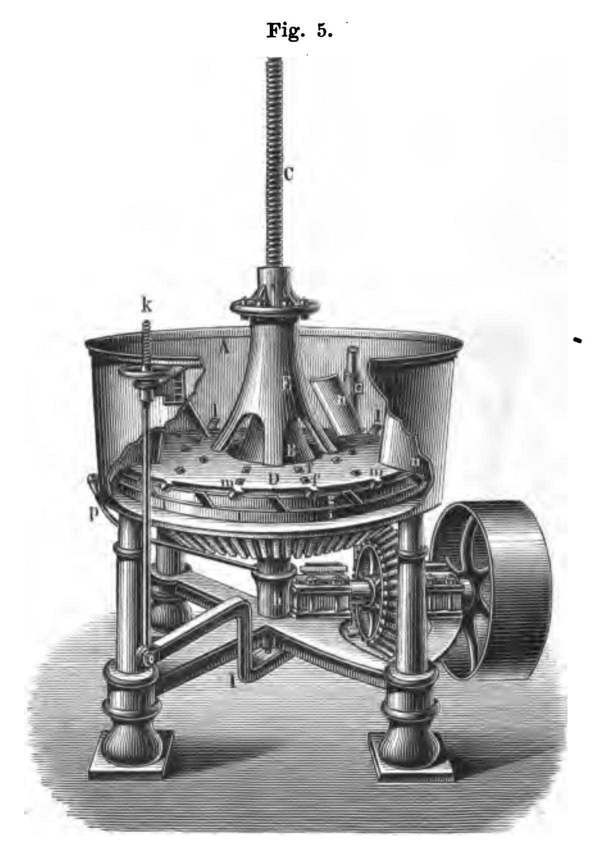
h Gangbüchse,

i Bodenplattenstücke (*dies*).

In der Pfanne wird das Erzmehl zu einem feinen Brei gemahlen und durch Quecksilber die Amalgamation ausgeführt. Die Erzmenge variirt von 275 — 363 bis 1800 — 2300 kg, und beträgt gewöhnlich 540 bis 680 kg.

Soll die Pfanne beschickt werden, so hebt man den Läufer, lässt Wasser hinzu und wirft das Erzmehl hinein; dann lässt man Dampf hinzu

Fig. 5.



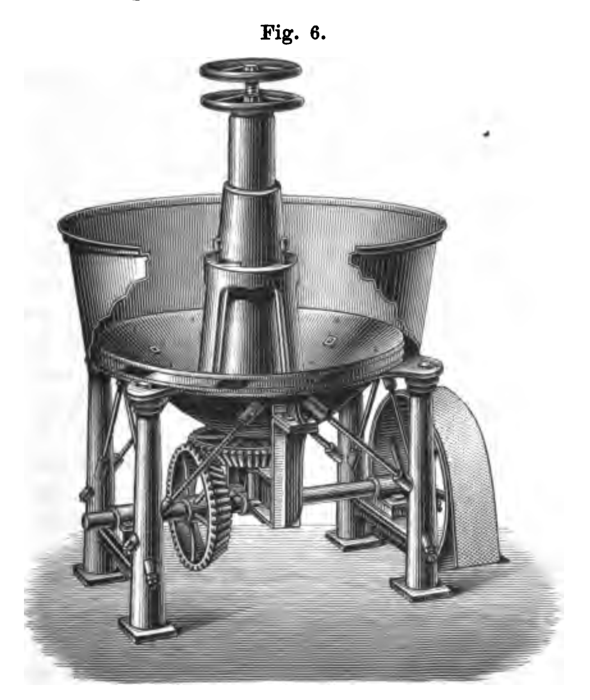
Wheeler's Amalgamator.

entweder äusserlich, wobei die Temperatur nicht so hoch steigt, oder direct, wodurch aber die Consistenz der Masse leicht zu dünn wird, die eine angemessene sein muss, um die Vertheilung des Quecksilbers zu ermöglichen. Bei manchen Pfannen wendet man sogar beide Arten des Erwärmens an, bedeckt sie auch wohl. Die Temperatur wird auf 75° C.

gehalten. Allmälig wird der Läufer tiefer gestellt und macht 60 bis 70 Umdrehungen in der Minute, wodurch das Feinmahlen in einer bis zwei Stunden sich vollendet. Dann fügt man durch ein Tuch gepresstes fein zertheiltes Quecksilber hinzu und setzt die Arbeit fort. Die Menge des Quecksilbers ist etwa $^1/_{20}$ der Erzmenge.

Es ist allgemein üblich, bei dieser Amalgamation entweder bald nach dem Beginn oder beim Zusetzen des Quecksilbers verschiedene Substanzen hinzuzufügen, welche man als „Chemikalien" bezeichnet, und die jetzt meist aus Kupfervitriol und Kochsalz bestehen. Seit Einführung

Fig. 6.



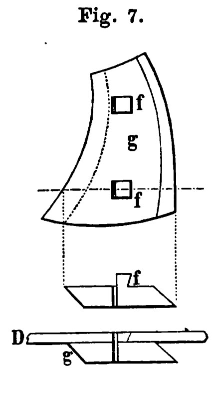
Hepburn's und Peterson's pan.

des Processes hat man oft die verschiedensten, oft ganz absurde Zusätze empfohlen. Aber die Menge und das Verhältniss von Vitriol und Salz sind sehr verschieden, und obwohl man meint, sie wirkten hier ebenso wie beim Patioprocess, so ist dies doch sehr zweifelhaft. Dies folgt schon daraus, dass Manche entweder bloss den einen oder den anderen Stoff, Andere überhaupt gar keine „Chemikalien" anwenden, und doch immer gleich gute Resultate erhalten werden.

Die Pfanne wird entleert und ihr Inhalt in einen „Settler oder Separator" gebracht, indem man jenen zuvörderst mit Wasser verdünnt, worauf erstere von Neuem beschickt wird.

Dieser Settler oder Separator ist ein der Pfanne ähnliches, aber grösseres Gefäss, in welchem eine ähnliche Rührvorrichtung sich befindet, an deren wagerechten Armen schwere Holzklötze hängen, die den Boden leicht streifen. Der Apparat steht vor der Pfanne, jedoch tiefer. Auf den Flüssigkeitszustand des Inhalts und die Art der Bewegung kommt viel an, wenn das Amalgam sich vollständig absondern und zu Boden setzen soll. Durch eine Oeffnung nahe dem Rande fliesst das Wasser ab, und ähnliche tiefer angebrachte Spundlöcher entlassen schliesslich den gesammten Inhalt. Das Amalgam wird meist durch eine Grube oder einen Canal im Boden in eine aussen stehende Schale abgelassen, dann wird es mittelst Wasser ganz rein gewaschen und durch einen Zeugbeutel filtrirt. Das durchlaufende (silberhaltige) Quecksilber, welches zur nächsten Arbeit dient, soll in dem Process besser wirken als reines.

Fig. 7.



Schuh in Wheeler's pan.

Nach kräftigem Ausdrücken wird es in einer gusseisernen Retorte destillirt. Eine solche ist meist cylindrisch, 0,9 bis 1,5 m lang, innen 0,3 m weit bei 0,036 m Wandstärke. Sie verengt sich hinten conisch und setzt sich in einer absteigenden Röhre fort, welche in den Condensator tritt, ein Apparat, nach dem Princip von Liebig's Kühler construirt. Die Retorte liegt in einem einfachen Ofen, vom Feuer umgeben. Das Amalgam wird, wie dies früher in Freiberg geschah, in eisernen Gefässen eingesetzt, oder auch wohl direct in die Retorte gelegt, nachdem jedenfalls das Innere zuvor mit Thon bestrichen ist. Man destillirt in der Regel 550 kg Amalgam in einer Retorte von angeführten Dimensionen in etwa 11 Stunden. Es bleibt $^1/_6$ ($16^2/_3$ Proc.) Silber zurück, welches in einem besonderen Ofen geschmolzen und in Barren gegossen wird, wobei es 2 bis 3 Proc. verliert; die Barren werden auf ihren Silber- und Goldgehalt probirt und ihr Werth in Dollars und Cents darauf gestempelt. Von jenem entfällt $^1/_3$ auf das Gold.

Die Waschtrübe geht auf vielen Werken nochmals durch Rührapparate, um Reste von Amalgam zu sammeln, während man auch schwere unzersetzte Sulfurete wiederzugewinnen sucht.

Durch die hier beschriebenen Arbeiten werden 65 bis 75 Proc. des durch die Erzprobe gefundenen Silbers gewonnen, und wenn die Rückstände aufgearbeitet werden, steigt das Ausbringen auf 85 bis 90 Proc.

Zur Ergänzung des Vorstehenden entnehmen wir einem Berichte von Koch[1]) die nachfolgenden Daten:

Die Amalgamirwerke (*mills*) des Washoedistricts sind je nach der Zahl der Stempel von verschiedener Grösse; das der *Virginia consoli-*

---

[1]) Ztschr. f. d. Pr. Berg- u. Hüttenwesen, Bd. 26.

dated mine, das grösste, hat deren 60. Das Zerkleinern des Erzes geschieht durch Steinbrecher, namentlich durch Blake's *patent rock breaker*; die Pochwerke sind californische; jedes zählt 4 bis 5, ausnahmsweise 10 bis 12 Stempel, welche aus Schmiedeeisen bestehen, während das Pocheisen (*shoe*) aus weissem Roheisen angefertigt ist. Der eiserne Pochtrog (Mörser, *mortar*) besitzt gleichfalls eine Sohle aus jenem. Sie haben eine Hubhöhe von 0,20 bis 0,23 m und fallen etwa 80 Mal in der Minute. Von hier fliesst die Pochtrübe in hölzerne Sümpfe (*tanks*) und von da in Klärsümpfe, in denen sich die *Slimes* absetzen, die oft nebst den Abfällen (*tailings*) erst in weiterer Entfernung in grossen Teichen zum Absatz gelangen.

Die Pfanne nimmt den Erzbrei auf, dem man Quecksilber hinzufügt, und zwar pro Tonne Erz 2 bis 3 Ctr. Die Abnutzung des Eisens, für den Process ohne Frage wesentlich, beträgt 3,6 bis 4,5 kg pro Tonne.

Schon oben wurde bemerkt, dass theilweise ohne alle Zuschläge, theilweise mit Kochsalz oder mit diesem und Kupfervitriol gearbeitet wird (im letzteren Falle muss Kupfer reducirt werden).

Der Brei hat eine dickflüssige Beschaffenheit und der Läufer macht 60 bis 90 Umdrehungen in der Minute, wobei durch Dampfzufluss die Temperatur angemessen hoch erhalten wird.

Die beim Verwaschen des Amalgams fortgeschlämmten Tailings amalgamirt man, nachdem sie eine Zeit lang an der Luft gelegen haben.

Für die Ausnutzung der Abfälle, die bisher noch sehr mangelhaft war, ist ein Concentrator von Koch in Nevada City vorgeschlagen.

Das Ausbringen an Edelmetall durch den Process soll nur 60 Proc. desselben betragen. Und doch erreichte die Production der Comstockwerke von 1860 bis 1875 den Werth von 837 438 313 Mark.

Behandlung der Erze erster Classe. Diese Erze werden mit Kochsalz geröstet und in Fässern amalgamirt, allein ihr Quantum ist so gering, dass dies nur auf einer Hütte in Washoe-Valley geschieht.

Sie werden zuerst auf Eisenplatten über einer Feuerung scharf getrocknet, trocken gepocht und im Flammofen mit 6 Proc. Kochsalz, anfangs gelinde, zuletzt stark geröstet, wozu 6 Stunden nöthig sind, während deren die Charge beständig gekrählt und mehrfach gewendet wird. Zuweilen schlägt man Kalk zu, um die Chloride von Kupfer, Zink etc. zu zersetzen. Das gesiebte Erz gelangt in Fässer von 1,2 bis 1,5 m Länge und Durchmesser, sonst ähnlich den früher in Freiberg gebräuchlichen. Jedes Fass nimmt etwa 900 kg Erz auf; es wird mit Wasser zu dickem Teig angemacht, 2 bis 3 Stunden mit Zusatz von 50 bis 100 kg Eisenbrocken in Bewegung erhalten; dann fügt man das Quecksilber, je nach dem Gehalt des Erzes (100 bis 200 kg), hinzu, lässt das Fass zwei Stunden 12 bis 15 Drehungen in der Minute machen und prüft die Consistenz des Inhalts. Nöthigenfalls setzt man geröstetes Erz oder Wasser hinzu. Alsdann wird die Bewegung 14 Stunden unterhalten. Zuletzt wird mit Wasser verdünnt, damit das Amalgam sich sammeln könne.

Die Entleerung der Fässer geschieht in gewöhnlicher Art, und das Verwaschen der Rückstände ebenso.

Bei diesem Process, welcher durchaus der europäischen Amalgamation gleichkommt, verursacht der Röstofen die meisten Kosten. In neuerer Zeit hat man bei Virginia einen von Stetefeld construirten Ofen benutzt, welcher für die Silbergewinnung von Wichtigkeit zu werden verspricht. In demselben fällt die geröstete und mit Salz versetzte Beschickung gegen einen Strom heisser Luft, welcher im Schacht aufsteigt, wodurch die Wirkung schneller und vollständiger erreicht und die Arbeit verringert wird[1]).

Der chemische Vorgang beim Washoeprocess. Arn. Hague hat diesen Abschnitt verfasst, und wir geben hier seine Mittheilungen direct wieder.

Abgesehen von den Erzen erster Classe erscheinen die übrigen als Quarz, in welchen man zunächst Eisen- und Kupferkies wahrnimmt, und erst bei genauer Prüfung auch Blende, Bleiglanz, Silberglanz, seltener Polybasit und Sprödglaserz entdeckt. Analysen von Erz erster Classe von Savage Grube und dritter von Kentuck Grube sind mitgetheilt, worin Schwefelsilber zu 1,08 resp. 0,12 Proc., Gold 0,02 resp. 0,0017 Proc. auftreten. Weder Antimon noch Arsen waren zu finden; eben so wenig gediegen Silber.

Um die Vorgänge bei dem Waschoeprocess kennen zu lernen, wurden Versuche gemacht, deren Hauptresultate folgende sind:

Silberglanz und Quecksilber. Jener mit Zusatz von Sand feingerieben; alles unter öfterem Reiben in einem eisernen Mörser längere Zeit hingestellt. Ein kleinerer Theil des Schwefelsilbers wurde zersetzt und in Amalgam verwandelt[2]). Es ist daran zu erinnern, dass Schwefelsilber durch Quecksilber zersetzt wird (S. 8).

Polybasit und Sprödglaserz gaben ähnliche Resultate; die Zersetzung war, wohl in Folge feinerer Zertheilung, etwas weiter gehend.

Setzt man Eisenfeile hinzu, so ist die Zersetzung weit lebhafter. Bei Zusatz von etwas Kupfer war die Zersetzung vollständiger.

Kupferchlorid und gepulverter Silberglanz lieferten nach 10 Tagen und gelegentlichem Erwärmen ein wenig Chlorsilber. Als der Versuch bei Luftabschluss und bei 90° 24 Stunden fortgesetzt wurde, schied sich Chlorsilber ab, während Kupferchlorür und Schwefelsäure in der Flüssigkeit waren. Aber auch hier wurde nur etwas über die Hälfte des Schwefelsilbers in Chlorid verwandelt.

Kupferchlorür bewirkte in der Kälte nach einigen Tagen Zersetzung;

---

[1]) Eine detaillirte Beschreibung ist in deutschen Zeitschriften mehrfach zu finden. [2]) Nach Segura erfolgt die Zersetzung am besten, wenn das Ganze einen dicken Teig bildet. Chem. News 36, 157.

als der Versuch bei 90° und unter Luftabschluss fortgesetzt wurde, waren 9,5 Proc. des Schwefelsilbers zersetzt[1]).

Bleiglanz und Zinkblende, mit Lösungen von Kupfervitriol und Kochsalz behandelt, ergaben die Bildung von schwefelsaurem Blei und Zink.

Bei der Einwirkung der beiden Chloride des Kupfers auf Schwefelsilber in vergleichenden Versuchen wurden durch das Chlorid 58 Proc., durch das Chlorür 3 Proc. in Chlorsilber verwandelt. In den Rückständen fand sich kein Schwefelkupfer, wohl aber bildete sich Schwefelsäure.

Um den Vorgang beim Washoeprocess näher kennen zu lernen, wurde eine Probe Comstockerz erster Classe von Savage Grube und eine dritter Classe von Kentuck Grube gewählt (deren Analyse oben erwähnt ist) und auf ihren Gold- und Silbergehalt probirt. Man verarbeitete sie in derselben Art, wie dies im Grossen geschieht. Kochsalz und Kupfervitriol wurden im Verhältniss 2 : 1 hinzugesetzt.

Der Verfasser gesteht, dass die Resultate nicht in jeder Beziehung befriedigend waren, dass sie die Wirkung und den Werth des Vitriols und des Salzes nicht endgültig entscheiden, jedoch auf manche wichtige Punkte Licht werfen.

Das Kentuckerz gab mit Quecksilber allein eben dieselben Resultate. Das Quecksilber zerlegt also mit Hülfe von Wärme und Eisen die leichter reducirbaren Silberverbindungen.

Der Glaube an die Wirksamkeit des Salzes und Vitriols ist sehr geschwundeu durch die Erfahrung, dass bei sehr verminderter Menge die Silberausbeute dieselbe war, ja Manche wenden bloss etwas Vitriol, Manche auch diesen nicht an.

Wenn nun auch beide Agentien unter gewissen Umständen beim Washoeprocess von Nutzen sind, so ist derselbe für die meisten Comstockerze doch nur ein secundärer.

Blei wirkt sehr nachtheilig beim Washoeprocess, da es sich mit dem Quecksilber amalgamirt und die Thätigkeit desselben hemmt. In solchem Falle scheint Kupfersulfat nützlich zu sein: es bildet sich Kupferamalgam und schwefelsaures Blei.

Was nun den Einfluss des Eisens bei dem Process betrifft, so kann derselbe sich in mehrfacher Art äussern: 1. muss es Chlorsilber zerlegen; 2. reducirt es das Quecksilberchlorür zu Metall und verhindert einen Verlust desselben; 3. hilft es ohne Zweifel direct bei der Amalgamation, wenn es mit Quecksilber und Schwefelsilber in Berührung steht. Das Gelingen des Washoeprocesses ohne Mithülfe anderer Stoffe spricht für diese Annahme, und man hat in der That Gelegenheit, dabei die Abnutzung der eisernen Pochstempel und der Kessel zu constatiren.

---

[1]) Das Verhalten der beiden Chloride des Kupfers gegen Schwefelsilber ist ausführlich erörtert S. 12 u. ff.

Meine Versuche haben gezeigt, dass Schwefelsilber durch Eisen und Quecksilber vollständig zersetzt wird (S. 8).

Quecksilber und Eisen sind also unzweifelhaft die Hauptagentien dieser Kesselamalgamation. Wir wissen, dass reines Quecksilber minder kräftig wirkt, als solches, welches ein wenig anderer Metalle enthält. Der Quecksilberverlust ist in Folge der Gegenwart des Eisens viel geringer beim Washoe- als beim Patioprocess.

Analysen von krystallisirtem Washoe-Amalgam gaben:

Quecksilber	75,05
Silber	24,18
Gold	0,77
	100.

Es war mithin Ag^2Hg^3 (berechnet: 73,53 Quecksilber, 26,47 Silber).

Die Auffindung des Comstockganges gab Anlass zu weiteren Entdeckungen in Nevada. Schon 1861 wurde der Grubendistrict von Humboldt County, ein Jahr später der von Reese River in Angriff genommen, und von hier aus ging die metallurgische Erforschung Nevadas nach allen Richtungen vor sich. Das zum Grunde liegende Werk verbreitet sich auch über die Hüttenindustrie in diesen Gegenden des centralen und östlichen Nevada.

Auch in Mexico findet der Washoeprocess Anwendung, so z. B. auf der Hütte Tajo zu Rosario bei Mazatlan, bei Erzen, die 6 bis 8 Proc. Blei und ebensoviel Zink enthalten. Hier wendet man Kochsalz und Kupfervitriol an, und fügt dem Quecksilber (32 Mal so viel als der Silbergehalt) etwas Zink bei. Die Abfälle enthalten noch viel Blei und Zink, und mit diesen auch Silber, so dass sie nach dem Verwaschen aufs Neue verarbeitet werden. Es sollen vom Silber durch die erste Arbeit 65 Proc., durch die zweite 20 Proc. ausgebracht werden, mithin 15 Proc. verloren gehen.

Richter, Ztschr. f. d. Pr. Berg- u. Hüttenwesen, 24.

Gold- und Silbergewinnung in Colorado. In dem Werke: *Mining Iudustry by J. Hague*, welches wir für die Silberextraction in Nevada benutzten, ist auch ein Abschnitt enthalten, der das Vorkommen beider edlen Metalle in Colorado behandelt. Der Golddistrict ist Gilpin County, während die Silbergruben in Clear Creek County liegen. Die dortigen Gänge setzen in Granit, Gneis und metamorphischen Schiefern auf.

Die Golderze der Gruben in Gilpin County bringt man in zwei Classen, welche eine verschiedene Behandlung erfahren; die der ersten werden geschmolzen, um einen gold- und silberhaltigen Kupferstein zu

erlangen, welcher zu weiterer Verarbeitung nach Swansea geht; die der zweiten werden nach dem Pochen zur Extraction des Goldes amalgamirt. Die Pochwerke werden vielfach mit Dampfkraft betrieben, und das Material wird in ihnen mit Wasser und Quecksilber behandelt. Dadurch werden 50 bis 60 Proc. des Goldes gewonnen, während der Rest nebst fast allem Silber und dem Kupfer in den Rückständen bleibt, doch hängt es von ihrer Menge ab, ob die letzteren eine weitere Verarbeitung erlauben.

Der Schmelzprocess, dem die reicheren Erze unterliegen, liefert einen Stein von 50 bis 60 Proc. Kupfer bei 0,15 Proc. Gold und bis 1,2 Proc. Silber. Man verfährt in bekannter Art, röstet das Erz in Haufen (Rückstände in Flammöfen), schmilzt es in Flammöfen, mit reichen Schlacken beschickt, zieht die Schlacken ab, giebt eine neue Charge auf, und sucht, um den Gehalt des Steins auf die für den Export nöthige Höhe zu bringen, ihn im Ofen erforderlichen Falles bis zu diesem Punkte zu concentriren.

Die bedeutendsten Silbergruben in Colorado liegen um Georgetown herum im Gebiete des South Clear Creek. Die Erze werden theils geschmolzen, d. h. in Flammöfen geröstet und in eben solchen und mit Zuschlag von Kalk und Eisen auf Werkblei verhüttet, welches cupellirt wird. Die Amalgamation geschieht durch den Washoeprocess.

Zu den neuesten Mittheilungen (von 1877) gehört ein Aufsatz von Egleston über die Silberextraction am Reese River in Colorado [1]). Auch hier ist der Washoeprocess eingeführt, jedoch mit gewissen Modificationen. Die Erze werden nämlich in Cylindern mit Kochsalz geröstet, die Kessel, welche 386 kg Erz aufnehmen, sind mit eisernen Deckeln versehen, die Masse wird mittelst Dampf erhitzt, worauf das Quecksilber (68 kg) hinzukommt; die Flüssigkeit der Waschbottiche fliesst über amalgamirte Kupferplatten ab, und die Rückstände werden durch eine besondere Concentrationsarbeit zugute gemacht [2]).

Einige statistische Angaben über die Gold- und Silberproduction Nordamerikas.

Die nachfolgenden Zahlen finden sich (in Dollars) theils in einer besonderen vom S. Francisco Executive Committee herausgegebenen Schrift, theils in den Mittheilungen von Ino Valentine, Generalsuperintendenten von Wells, Fargo u. Co. in S. Francisco [3]). Sie beziehen sich auf die Staaten und Territorien westlich vom Missouri.

---

[1]) Dingl. Journ. 226, 517. [2]) Die amerikanischen Extractionsprocesse sind dem folgenden Bande vorbehalten. [3]) S. G. vom Rath, Naturwissenschaftliche Studien. Bonn 1879.

Gold- und Silberproduction im Jahre 1877.

Nevada	219 216 232 Mark
Californien	77 242 543 „
Utah	34 483 459 „
Colorado	33 632 583 „
Montana	11 240 876 „
Arizona	10 151 218 „
Idaho	7 788 104 „
Dakota	6 375 000 „
Oregon	5 065 987 „
British Columbia	5 003 057 „
Neu Mexico	1 610 792 „
Washington	391 960 „
Summa .	412 201 811 Mark

Von diesen kommen 47 Proc. auf Gold (193 734 851 Mark), 48 Proc. auf Silber (197 856 869 Mark) und 5 Proc. auf Blei.

Von 1870 bis 1877 stieg die Ausbeute

an Gold:

von 143 437 500 auf 190 740 948 Mark,

an Silber:

von 73 610 000 auf 194 845 963 Mark.

Sie stieg also:

beim Gold = 1 : 1,33,
beim Silber = 1 : 2,65.

Von 1849 bis 1877 sind überhaupt gewonnen:

Gold für 6 635 990 409 Mark,
Silber für 1 731 563 381 „

Jenes würde eine Masse von 122,8, dieses eine solche von 927,5 cbm darstellen.

Als literarisches Hülfsmittel für die Kenntniss des nordamerikanischen Berg- und Hüttenwesens ist zu nennen: *Raymond*, *Report of mines and mining in the states and territories west of the Rocky Mountains.* Jährlich ein Band.

Die europäische Amalgamation.

Wir haben gelegentlich der amerikanischen Amalgamation (S. 58) gesehen, dass dieser eben so eigenthümliche wie wichtige Process im 16. Jahrhundert in Mexico seinen Ursprung genommen hat und noch heute, wenn auch theilweise modificirt, dort in vollem Gange ist. Es

wird berichtet, dass schon im Jahre 1588 Juan de Cordova die Absicht hatte, ihn in den österreichischen Staaten einzuführen, was aber nicht zur Ausführung kam. Die spanische Politik erlaubte keine nähere Einsicht in die Hüttenprocesse der amerikanischen Colonien. Im Jahre 1639 erschien eine Schrift von Alvaro Alonso Barba, einem Geistlichen in Potosi, welcher eine Modification des Verfahrens vorschlug, darin bestehend, dass das feingemahlene Erz in einem hölzernen Fasse mit kupfernem, kesselförmigem Boden mit Wasser, Kochsalz und Quecksilber durchgearbeitet wird. Dieser Vorschlag fand in Amerika wenig Beachtung, weil die Amalgamation bei ihm zwar weit schneller als beim Patioprocess erfolgt, die Silberausbeute aber geringer ist. Er ist indessen doch an einzelnen Orten in modificirter Form, als Cazo- oder Caldronprocess noch heute im Gange (S. 113).

Barba's Schrift wurde ins Englische und 1676 ins Deutsche übertragen; aber erst weit später gab sie den europäischen Hüttenleuten Anlass, die amerikanischen Processe zu studiren. Der Hofkammerrath von Born, Director des österreichischen Hüttenwesens, veranlasste 1784 in Wien die ersten Versuche, Barba's Verfahren zu prüfen. Er liess das Erz mit Kochsalz rösten, er erfand also eine nachher vielfach benutzte Art, das in geschwefelten Erzen enthaltene Silber auf trocknem Wege in Chlorsilber zu verwandeln, und dieser nachher stets beibehaltene Weg ist einer der Hauptunterschiede der europäischen Amalgamation und der ursprünglichen amerikanischen geblieben. Das geröstete Erz wurde in kupfernen Kesseln über Feuer mit Wasser, Kochsalz und Quecksilber mittelst hölzerner Rechen 24 Stunden durchgearbeitet, worauf man das Amalgam auswusch und destillirte. Dieses Verfahren machte Born 1786 bekannt, und es wurden Amalgamirwerke zu Schemnitz, Neusohl und Joachimsthal theils errichtet, theils projectirt. Die Arbeiten in Schemnitz zogen die Aufmerksamkeit fremder Hüttenleute auf sich und so sehen wir dort 1786 Ferber, v. Trebra, v. Charpentier, Hawskins, Henkel, selbst d'Elhuyar aus Mexico. Zuerst ergriff man in Sachsen die neue Idee Born's, und besonders war es der Bergrath Gellert in Freiberg, welcher den neuen Process wesentlich verbesserte, indem er die kupfernen Kessel und ihre Erwärmung verwarf, hölzerne Cylinder einführte, in welchen sich durchlöcherte kupferne oder eiserne Scheiben auf- und abbewegten, während man zugleich Platten von Kupfer oder Eisen in die Gefässe brachte. Sobald dieses Verfahren Born bekannt wurde, führte man es in Schemnitz ein, ersetzte aber die vertical stehenden Gefässe durch horizontal liegende, um ihre Axe drehbare Fässer, in welche Kupfer- oder Eisenplatten dem Erzbrei und Quecksilber zugesetzt wurden. In dieser Form nun kehrte der Process nach Sachsen zurück; dort baute man 1790 das grosse Amalgamirwerk zur Halsbrücke bei Freiberg, welches, 1792 durch Brand zerstört, bald wieder um so zweckmässiger hergestellt wurde. Seit dieser Zeit ist das Werk die Musteranstalt für die europäische Amalgamation geworden; nach seinem

Vorbilde hat man in Ungarn, Russland, Amerika, selbst im Mansfeldischen Amalgamirwerke gebaut und in Gang gesetzt.

Von dem letztgenannten Punkte ging aber vor etwa 30 Jahren eine gänzliche Umgestaltung der Processe aus, welche zur Scheidung des Silbers vom Kupfer bis dahin gedient hatten. Denn kaum hatte man an die Stelle des Saigerns des Schwarzkupfers die Amalgamation des mit Kochsalz gerösteten Kupfersteins gesetzt, als man auch diese mit den Extractionsprocessen vertauschte, von denen der von Ziervogel vorgeschlagene seitdem als der vortheilhafteste sich bewährt hat. Die Rückwirkung auf Freiberg blieb nicht aus; auch hier führte man die Extraction ein und setzte im Jahre 1856 das altberühmte Amalgamirwerk ausser Thätigkeit. Dasselbe ist auch in Ungarn u. s. w. geschehen, und wir finden heute die europäische oder Fässeramalgamation nur an einigen Punkten in Amerika, wie dies bereits (S. 98 und 111) angedeutet wurde.

Hat sie mithin für europäische Hüttenleute jetzt fast nur noch ein historisches Interesse, so darf ihre Darstellung in einer Metallurgie des Silbers doch nicht fehlen; allerdings wird eine solche Darstellung nicht in Einzelheiten eingehen, um so weniger, als wir in

K. A. Winkler, Die europäische Amalgamation der Silbererze. Zweite Auflage. Freiberg 1848.

eine ausführliche Monographie besitzen. (Percy hat sie in den erschienenen ersten Band nicht aufgenommen und beabsichtigt, sie in dem später folgenden zweiten zu bringen; wir haben indessen geglaubt, dass sie als Tochter der amerikanischen Amalgamation dieser unmittelbar folgen müsse.)

Die europäische Amalgamation unterscheidet sich von der amerikanischen principiell durch die Art, wie das Silber in Chlorsilber verwandelt, und wie das Chlorsilber zersetzt wird.

Bei der amerikanischen entsteht das Chlorsilber aus Silber, Schwefelsilber und Schwefelsilberverbindungen durch eine Lösung von Kupferchlorid bei Gegenwart von Chlornatrium.

Bei der europäischen entsteht es durch Rösten einer an Schwefelmetallen reichen Beschickung mit Kochsalz, indem Schwefelsäure gebildet wird, welche ein Freiwerden von Chlor und Chlorwasserstoffsäure zur Folge hat.

Bei der amerikanischen, d. h. der ursprünglichen (dem Patioprocess) wird das Chlorsilber durch Quecksilber zersetzt, indem sich Quecksilberchlorür bildet und das Silber und der Rest des Quecksilbers das Amalgam bildet.

Bei der europäischen wird das Chlorsilber durch Eisen zersetzt; das gleichzeitig vorhandene Quecksilber dient nur zur Amalgambildung.

Zur Amalgamation eignen sich nur solche Erze, welche weder Blei noch Kupfer in grösserer Menge enthalten. Es sind:

1. Eigentliche Silbererze, d. h. solche, die gediegen Silber, Silberglanz, Rothgültigerz, Sprödglaserz etc. führen.

2. Silberhaltige Schwefelmetalle, wie Fahlerz, Bournonit, begleitet von Eisen- und Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Speiskobalt, Arsenikkies. Sie machen ein Drittel des Ganzen aus.

3. Gangarten, d. h. Quarz, Kalkspath, Schwerspath, Flussspath etc., eingesprengte Partikel der vorigen führend. Sie bilden etwa zwei Drittel des Ganzen.

Der Silbergehalt der aufbereiteten Erze ist 0,05 bis 0,8 Proc.

Selbstverständlich fehlt auch Gold nicht, die Erfahrung hat aber gezeigt, was man nicht erwarten sollte, dass das Silber von der Amalgamation weniger Gold enthält als das durch Schmelzprocesse gewonnene, und dass ein Theil des Goldes in den Amalgamirrückständen bleibt.

Wesentlich ist eine genügende Menge Schwefelmetalle, damit beim Rösten mit Kochsalz die Chloridbildung vollständig sei. Eine sogenannte Rohsteinprobe muss etwa 30 Proc. desselben liefern; bei weniger schlägt man Kiese, am liebsten Eisenkies zu. Umgekehrt kann man bei allzu viel Schwefelmetallen durch ein oxydirendes Vorrösten die Schwefelmenge vermindern.

Das Rösten geschieht in Posten von 4 bis 5 Ctrn. mit 10 Proc. Kochsalz in Flammöfen. Die Beschickung wird anfangs fleissig durchgekrählt, dann auf dem Herd der Länge nach zusammengeschoben, während man einzelne Ballen mit dem Hammer zerklopft, hierauf wieder ausgebreitet und bei stärkerem Feuer schliesslich bis zum Glühen gebracht. In dieser Periode des Abschwefelns, unter starkem Durchrühren, entwickelt sich in Folge der chemischen Vorgänge soviel Wärme, dass man das Brennmaterial (Steinkohle) nicht erneuert. Es entweichen schweflige und arsenige Säure und die pulverige Masse hört auf zu glühen. Es folgt dann das Gutrösten bei verstärkter Feuerung; die Masse schwillt auf, und es entwickeln sich Chlor, Chlorwasserstoff, Eisenchlorid etc., die auch noch vorhanden sind, wenn man die Röstpost nach fünf Stunden aus dem Ofen zieht, da ein längeres Rösten auf das Silberausbringen ungünstig wirkt.

Von den Metallen, welche die Beschickung enthält, findet sich das Eisen nur als Oxyd, das Mangan als Sulfat und Chlorid, das Kupfer als Oxyd nebst wenig Chlorür und noch weniger Chlorid; das Zink als Oxyd, das Blei als Sulfat und basisches Chlorid, Nickel und Kobalt als Oxyde und Arseniate, überhaupt Arsen und Antimon als arsensaure und antimonsaure Metallsalze.

Der Röstverlust der Beschickung beträgt etwa 10 Proc., aber der Flugstaub der Condensatoren und Flugstaubkammern ist silberhaltig, und zwar enthält er nach Plattner das Silber als antimonsaures Salz[1]).

Es folgt ein Durchwerfen, Sieben und Mahlen und ein abermaliges Rösten der gröberen Theile mit 2 Proc. Kochsalz.

Das Anquicken geschieht in hölzernen Fässern, welche mit eiser-

[1]) Plattner in der Berg- u. hütt. Ztg. 1855, Nr. 35.

nen Reifen gebunden sind, und über ihren Böden ausserhalb gusseiserne Scheiben tragen, welche zugleich die Zapfen aufnehmen und durch eiserne Längsschienen und Schrauben befestigt sind. Die eine hat einen gezahnten Rand, der die Drehung vermittelt, die dem ganzen Fässersystem in solcher Art mitgetheilt wird, dass jedes einzelne Fass angehalten werden kann, ohne die Bewegung der übrigen zu stören.

Durch eine grössere Spundöffnung im Bauche füllt man 3 Ctr. Wasser ein, dann 10 Ctr. Mühlmehl und 1 Ctr. Stabeisenwürfel von 1 Cubikzoll mit abgerundeten Kanten und Ecken. Sie bleiben im Fasse, müssen aber zeitweilig ergänzt werden, da man in Freiberg auf 1 Thl. Silber 0,6 Thle. verbrauchtes Eisen rechnet. Da der Theorie nach nur 0,26 Thle. erforderlich sind, so sieht man, dass der Mehrverbrauch von der Reduction anderer Metalle (z. B. Kupfer) und von der auflösenden Wirkung der Flüssigkeit herrühren muss.

Die Fässer werden zwei Stunden in langsamer Drehung (15 in der Minute) erhalten; dann fliessen durch ein Gerinne 5 Ctr. Quecksilber ein, und nun machen sie 20 Stunden lang 20 bis 22 Umgänge in der Minute. Sehr wichtig ist die richtige Consistenz des Inhalts, die weder zu dick noch zu dünn sein darf; die nöthige Wassermenge hängt dabei ganz von der Natur der Gangarten ab, insofern z. B. Thon und Schwerspath die Masse dicht und zähe machen, daher eine Gattirung der Erze zweckmässig ist.

Im Verlauf des Processes zeigt sich eine Temperaturzunahme im Innern um 4 bis 8^0, eine Folge der chemischen Action. Nach der angegebenen Zeit füllt man die Fässer mit Wasser, lässt sie noch zwei Stunden langsam umgehen und entleert dann das Amalgam durch eine kleinere Spundöffnung in der Mitte der grösseren; es fliesst durch einen Lederschlauch in ein Reservoir, der übrige Inhalt aber in den Waschbottich, in welchem die letzten Theile von Amalgam durch Verwaschen gewonnen werden. Das flüssige Amalgam presst man durch Zwillich; Quecksilber (etwas silberhaltig) fliesst hindurch; halbfestes Amalgam bleibt zurück, welches 10 bis 12 Proc. Silber, 3 bis 6 Proc. Kupfer, ausserdem ein wenig Blei, Antimon etc. enthält.

Das Amalgam wurde früher auf eisernen Tellern ausgeglüht, die mit einer eisernen Glocke überdeckt und durch Wasser abgesperrt waren. Die Glocke umgab man mit Brennmaterial, so dass zuletzt auf den Tellern das Silber (Tellersilber) übrig blieb. Später führte man eiserne Cylinder (Retorten) ein, legte das Amalgam in eiserne Gefässe, die man in jene einschob, und erhitzte den Apparat in einem besonderen Ofen. Ein am Hintertheil des Cylinders angesetztes absteigendes Rohr führte die verdichteten Quecksilberdämpfe in einen kalt gehaltenen Behälter. Das reinere Tellersilber wurde fein gebrannt, das unreinere Waschbottichmetall aber mit Blei abgetrieben.

Die verwaschenen Rückstände setzen sich in Sümpfen ab; aus der geklärten Lauge gewinnt man durch Eindampfen in kleineren Pfannen

Glaubersalz aus der Mutterlauge, ein für den Landwirth brauchbares Düngesalz.

Der durch unvollständige Entsilberung entstehende Verlust wird auf 3 bis 4,5 Proc. des vorhandenen Silbers geschätzt, der beim Rösten etc. eintretende auf 2 bis 4 Proc. Der Quecksilberverlust ist unbedeutend im Vergleich zu dem der amerikanischen Amalgamation, denn er soll nur 20 Proc. des ausgebrachten Silbers betragen.

Wie wir sahen, ist die europäische Amalgamation auch in Amerika eingeführt, und, wie es scheint, auch jetzt noch, wenngleich in beschränktem Maasse, im Gange (S. 98).

Als Beispiel mögen die Pelican Reduction Works zu Georgetown, Colorado, gelten[1]). Die Aufbereitung liefert reiches Bleierz mit Blende und 1,3 Proc. Silber, welches auf die Bleihütten des Ostens geht, und bleiarmes zinkreiches Erz mit 0,5 Proc. Silber. Dies wird trocken feingepocht, in einem Brückner'schen rotirenden Ofen mit Kochsalz geröstet. Es ist dies ein horizontaler eiserner Cylinder, 3,7 m lang und 1,7 m weit, innen mit feuerfestem Thon bekleidet, der um seine Axe gedreht werden kann; die vom Rost kommenden Feuergase durchziehen ihn. Eine durchlöcherte Zwischenwand (Diaphragma) vermittelt das Wenden des Röstguts. Der Apparat eignet sich für bleiische Erze, welche bei der langsamen Röstung und niedrigen Temperatur nicht sintern. Vor der Beschickung wird er glühend gemacht; aber erst nach dem Abbrennen des Schwefels, d. h. nach 10 bis 12 Stunden, wird das Salz hinzugesetzt. Nach dem Sieben wird das Röstmehl in Fässern mit Schmiedeeisen und Wasser, später mit Quecksilber behandelt.

Da die Grundlage der europäischen Amalgamation in dem Rösten schwefelhaltiger Erze mit Kochsalz besteht, so leuchtet ein, dass sie auch auf silberhaltige Kupfersteine sich anwenden lässt, in welchem Falle die entsilberten Rückstände zur Gewinnung des Kupfers dienen.

Amalgamation von Kupferstein. Nachdem man im Mansfeldischen die Entsilberung des Schwarzkupfers durch Saigerung verlassen hatte, entsilberte man den Kupferstein durch Amalgamation und erbaute das schöne Amalgamirwerk Gottesbelohnung bei Grossörner, indem man die Einrichtungen der Halsbrücke dabei zum Muster nahm. Obgleich dasselbe schon nach noch nicht zwanzigjährigem Betrieb (1832 bis 1849) in Folge der Einführung der Silberextraction wieder aufgegeben wurde, ist es doch von Interesse, den damaligen Process in seinen Hauptzügen zu verfolgen.

Der gepochte, gemahlene und gesiebte Kupferstein wurde in Posten von 3 Ctr. zuerst auf dem oberen Herd eines Flammofens vorgeröstet, dann auf dem unteren abgeschwefelt. Dadurch wurden die anfangs entstandenen Sulfate von Eisen und Kupfer fast ganz zersetzt, das Silber

[1]) Koch, Ztschr. f. d. Pr. Berg- u. Hüttenwesen, Bd. 27.

war in metallischem Zustande in dem gerösteten Stein enthalten. Diesen mengte man in grossen Kasten mit 8 Proc. Kochsalz und 12 Proc. gepochtem Kalkstein und rührte das Ganze mit Kochsalzlösung zu einem Brei an, der nach 12 Stunden steif war, getrocknet, zwischen Walzen zerkleinert und zwischen Steinen feingemahlen wurde. Jetzt folgte ein Garrösten, um das Silber vollständig in Chlorid zu verwandeln, während der Kalkgehalt der Masse die Bildung grösserer Mengen von Eisen- und Kupferchlorid hindere.

Die Amalgamation selbst geschah in Fässern, wie in Freiberg, das Ausglühen des Amalgams in den beschriebenen Retorten, die von hier stammen.

Aus den verwaschenen Rückständen gewann man, indem man sie mit Thon und Kalk anmachte, durch Verschmelzen über einem Schachtofen mit passenden Zuschlägen Schwarzkupfer.

Man gab den Silberverlust auf 11 bis 12 Proc. an, wovon der grösste Theil im Kupfer blieb.

Amalgamation silberhaltigen Schwarzkupfers. Sie war in Ungarn, Siebenbürgen und dem Banat eingeführt.

Zu Schmölnitz war es Schwarzkupfer mit 0,37 bis 0,5 Proc. Silber, welches glühend gepocht, dann gemahlen und in Chargen von 4 Ctrn. mit 7 bis 9 Proc. Kochsalz im Flammofen geröstet wurde.

Da in dem Schwarzkupfer nur 0,5 bis 1 Proc. Schwefel enthalten ist, so erfolgt die Bildung des Chlorsilbers hier grösstentheils durch die directe Wirkung des Chlornatriums (S. 11). Denn nach Winkler giebt reines Kupfer, mit Silber versetzt und mit Kochsalz geröstet, Chlorsilber, und es bildet sich zugleich etwas Kupferchlorid, welches entweder schon beim Rösten oder in den Fässern zur Bildung von Chlorsilber beitragen mag. Wenn nur 1 Proc. des Kupfers zu Chlorid wird, so reicht dies schon hin, alles Silber in Chlorsilber zu verwandeln.

Die geröstete schwarze Masse wurde in Fässern mit Wasser und Kupferkugeln bewegt; später erst setzte man das Quecksilber hinzu. Würde man Eisen anwenden, so erhielte man ein kupferreiches Amalgam. Die Rückstände wurden auf Kupfer verarbeitet.

Dieses Verfahren soll nur $4^3/_4$ Proc. Silber- und 2 Proc. Kupferverlust mit sich geführt haben.

Aehnlich verfuhr man zu Offenbanya in Siebenbürgen und in Cziklowa im Banat[1]).

Amalgamation von Speise, z. B. von den Schneeberger Blaufarbenwerken, welche Arsen, Nickel, Eisen, Wismuth etc. und oft eine erhebliche Menge Silber enthält. Sie wurde gleichfalls durch Amalgamation entsilbert[2]).

---

[1]) Siehe mein Lehrbuch der chemischen Metallurgie, S. 394. [2]) A. a. O.

Combinirte europäisch-amerikanische Amalgamation zu Huelgoat. Zu Huelgoat in der Bretagne hat man beide Processe zu combiniren gesucht, indem man das Chlorsilber durch Magistral, also auf nassem Wege, bildete, und dann in Fässern wie in Freiberg amalgamirte. Die nachfolgende Beschreibung ist der Abhandlung von Malaguti und Durocher entlehnt, welche sie von Pernollet, Dumarçais und Letellier erhielten, und es wird bemerkt, dass man damit beschäftigt sei (1850), den Process zu modificiren. Ueber den heutigen Stand der Hüttenprocesse von Huelgoat fehlt es leider an Nachrichten [1]).

Die dortigen Erze sind erdig und ockrig, roth, grau oder bläulich gefärbt; sie enthalten einige Procente Blei, Zink und Kupfer, theils geschwefelt, theils als Carbonate, Sulfate und Phosphate. Sie schliessen gediegen Silber, Chlor- und Bromsilber und zusammengesetzte geschwefelte Silberverbindungen ein, aber ihr Silbergehalt geht von Spuren bis zu mehreren Procenten. Die reicheren werden für sich mit Bleierzen verschmolzen; die ärmeren aber werden scharf getrocknet, unter Steinen gemahlen, gesiebt, und das feinste (*terres siliceuses*) wandert in die Schmelzhütte von Poullaouen. Die groben Körner, reich an Quarz, werden gepocht und gewaschen, zu Schlich gezogen, der gleichfalls den Schmelzprocessen übergeben wird. Bloss der bei dieser Aufbereitung fallende Schlamm kommt zur Amalgamation, enthält aber nur 5 bis 9 Zehntausendstel Silber.

Auf 2400 kg Schlamm wurden 24 kg Alaun, 36 kg Eisenvitriol, der 5 Proc. Kupfer enthielt, und 150 kg Seesalz genommen; die Mischung geschah in Kästen und es blieb der halbflüssige Brei in einem Kasten jedesmal einen Tag und ging dann zwischen hölzernen Walzen in den folgenden, bis er in 15 Tagen 15 Kästen passirt hatte. Er gelangte hierauf in die innen mit Eisen bekleideten Amalgamirfässer, und zwar bestand ihre Beschickung aus 400 kg Erz und Magistral, 120 kg Wasser, 40 kg Eisenscheiben von 0,05 bis 0,06 m Durchmesser und 30 kg Quecksilber. Das Amalgam gab unter einer hydraulischen Presse durch eine Holzplatte hindurch das überschüssige Quecksilber ab und wurde in einer eisernen Retorte destillirt.

Früher waren die Resultate ganz befriedigend, allein seit man ärmere, bisher bei Seite gelassene Rückstände bearbeitete, welche reich an Thon sind, war der Erfolg nicht mehr derselbe. Während früher der Quecksilberverlust für 1 Thl. Silber 0,5 war, stieg er jetzt auf 1,5 Thle. Die Rückstände enthielten noch 2 bis 3 Zehntausendstel Silber, und der Silberverlust erhob sich auf 25 bis 30 Proc. Man hat deshalb versucht, den Erzschlamm mit Kochsalz im Flammofen zu rösten, und scheint bessere Resultate erlangt zu haben. Bei der Amalgamation vergrösserte man die Wassermenge, fand aber noch grosse Schwierigkeiten in dem

[1]) Siehe auch Berg- u. Hütt. Ztg. 1843, 1856 und 1859.

Zerschlagenwerden des Quecksilbers, wiewohl man durch ein Brennen des zu Ziegeln geformten Schlammes, wodurch der Thon seine Eigenschaft, mit Wasser eine plastische Masse zu bilden, verliert, günstigere Erfolge erlangt hat.

Combinirte Silber- und Bleiarbeiten.

Dies ist die Gewinnung des Silbers aus dem Bleiglanz, welche im dritten Bande dieses Werkes, der Metallurgie des Bleies, ausführlich beschrieben ist.

In dem Nachfolgenden sind ähnliche Arbeiten, welche ihre Entstehung theilweise den letzten Jahren verdanken, angeführt, auch einzelne früher geschilderte Hüttenprocesse dieser Art in ihrer heutigen Gestalt vorgeführt.

Die Silbergewinnung aus fremden Erzen in England.

Silbererze werden jetzt, namentlich aus Südamerika, in England eingeführt und dort verhüttet. Man verschmilzt sie in Flammöfen mit Bleiglanz oder reichen Bleischlacken oder mit einem Gemenge von beiden, ein Verfahren, welches anfangs sehr lohnend war.

Diese fremden Erze sind begreiflich ihrer Natur und ihrem Gehalte nach äusserst verschieden, gleichwohl ist ihre Verhüttung wesentlich dieselbe. Percy beschreibt das Verfahren nach Mittheilungen von Allan Dick.

Silbergehalt. Viele jener Erze enthalten 0,75 bis 0,90 Proc., manche kaum 0,15 Proc., wenige 9 bis 12 Proc.

Behandlung sehr reicher Erze. Sie werden meist durch Verschlacken in einem Bleibade auf einem gewöhnlichen Test zugute gemacht, der bereits zum Abtreiben gedient hat. Er wird mit Blei zur Hälfte angefüllt, auf welches man das Erz 0,025 bis 0,05 m hoch schüttet, öfter nach Beimischung von Glätte oder bleireichem Gekrätz. Nach 1 bis 2 Stunden Arbeit und gelegentlichem Durchkrücken gegen das Ende wird die teigige Masse aus dem Ofen gezogen und mit den Erzen von Mittelgehalt zusammen verarbeitet. Das Blei hält den grössten Theil Silber zurück. Man wiederholt die Procedur, bis der Erzposten aufgearbeitet ist.

Die Beschickung der Erze von mittlerem Gehalt. Sie werden nahe der Mischungshütte aufgehäuft, in welcher verschiedene Haufen von „grauer Schlacke“ vom Verschmelzen silberhaltiger Bleierze, gerösteter Kies, alte Testmassen, Rückstände, Flussspath, Anthracit u. s. w. sich befinden, welche Substanzen zuvor durch Walzen zerkleinert sind. Auf dem Boden breitet man eine Schicht grauer Schlacke 0,025 bis 0,05 m hoch aus, darüber eine Lage Erz, gerösteten Schwefelkies oder

Eisenoxyd irgend welcher Art, dann die übrigen oben genannten Substanzen, in dem Verhältniss, um Werkblei mit 1,5 bis 2,4 Proc. Silber zu erhalten. Alles wird unter einem darauf geleiteten Wasserstrahl durchgearbeitet, um das Stäuben jetzt und im Ofen zu verhindern.

Die Beschickung wechselt an verschiedenen Orten, selbst auf derselben Hütte zu verschiedenen Zeiten. Im Durchschnitt erfordern die fremden Erze ihr gleiches Gewicht Schlacke, die etwa = 40 Proc. Blei, 10 Proc. Anthracit (*culm*), 10 bis 15 Proc. gerösteten Schwefelkies und 8 bis 10 Proc. reichen Schaum vom Pattinsoniren und Flussspath gegen alten Herd etwa im Verhältniss 5 : 10 Proc.

Nur wenn ein Erzposten reich an Zinkblende ist, wird er zuvor geröstet oder nur in geringer Quantität zugeschlagen.

Auf die Anlernung der Schmelzer, welche in zwölfstündigen Schichten arbeiten, wird sorgfältig geachtet.

Die Oefen sind bei aller Abweichung doch immer der Art, dass sie von vier Arbeitern, zweien bei Tage und zweien bei Nacht, bedient werden können. Es sind die in Band III beschriebenen, mit einem Schlackenherd versehenen, deren Herdsohle vor ihrer Benutzung durch ein möglichst intensives Feuer in Fluss gebracht und dann möglichst geebnet wird. Das Werkblei fliesst in einen seitlich angebrachten Sumpf (*pot*). Zum Verschmelzen von 2 Thln. Beschickung verbraucht man 1 Thl. Kohle. Die Schlacken enthalten etwa 1 Proc. Blei und weniger als 0,003 Proc. Silber. Ein Ofen dauert mehrere Jahre, verlangt aber alle 12 bis 18 Monate ein neues Gewölbe. Ein Nebenproduct ist Stein oder Speise oder ein Gemenge von beiden (*slurry*), welches in verschiedener Art zugute gemacht und, wenn es reich an Blei ist, wieder in den Ofen geworfen wird unter Zusatz von Eisen. Es enthält fast immer Kupfer und Silber, zuweilen auch Nickel und Kobalt. Es wird meist zwei oder drei Mal in Haufen geröstet und mit passenden Zuschlägen, um eine gute Schlacke zu bilden, verschmolzen. Silberreiche und bleiarme Producte werden mit grauen Schlacken beschickt, und mit Eisenzusatz im Flammofen behandelt, wobei unter Umständen Stein und Speise fallen, welche letztere wiederholt unter Zusatz von Kohlenklein geröstet wird, um Arsen zu verjagen, worauf das Verschmelzen auf Werkblei, Stein und Speise folgt. Diese, 0,018 bis 0,024 Proc. Silber enthaltend, wird an Nickelfabrikanten verkauft.

Das Silberschmelzen mit Kiesen.

Silberfreie und silberarme Erze werden mit Schwefelkies verhüttet, um einen Stein zu bilden, in welchem sich das Silber sammelt, das sodann durch Behandlung mit Blei entsilbert wird. Man bedient sich des Schwefelkieses, am liebsten eines silber- oder goldhaltigen, oder in Ermangelung desselben, des Kupferkieses oder eines kupferhaltigen Schwefel-

kieses. Beispiele solcher Processe liefern Sala in Schweden (Bd. III, S. 197) und Kongsberg. Sie finden sich an Orten, wo Bleierze fehlen, oder wo die Erze so arm an Silber sind, dass ihre Verschmelzung mit Bleierzen einen grossen Bleiverlust herbeiführen würde. Durch eine einzige Verschmelzung mit Kiesen entledigt man sich der fremden Stoffe, welche in die Schlacke gehen, und durch theilweises Rösten des sehr eisenreichen Steines und Verschmelzen desselben mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen und durch Wiederholung dieser Operationen gelangt man zu einem Concentrationsstein, wobei jedoch erfahrungsmässig eine gewisse Grenze eingehalten werden muss, wenn man nicht Silberverluste erleiden will, daher z. B. in Kongsberg die Anreicherung nur bis zu 0,24 Proc. Silber getrieben wird.

Im Altai werden schwerspathhaltige Silbererze in Schachtöfen mit Kiesen verhüttet, und es soll der Stein dort 18 bis 25 Proc. Schwefelbaryum enthalten; er wird wie in Kongsberg durch Blei entsilbert.

Die Entsilberung von Stein durch Blei.

Die Eintränkarbeit.

Dieser Process, dessen schon bei Gelegenheit der Kongsberger Silberarbeiten Erwähnung geschah, ist sehr alt, denn Schlüter berichtet, dass er schon im 16. Jahrhundert zu Kuttenberg in Böhmen ausgeübt wurde. Dort schmolz man silber- und kupferhaltige Kiese im rohen Zustande, röstete den Stein einmal, schmolz diesen abermals mit Kies, und das Product mit Glätte und Herd von der Treibarbeit, wodurch man kupferhaltiges Werkblei, silber- und bleihaltiges Kupfer und Schlacken gewann. Zuletzt resultirte eine Legirung der drei Metalle, welche man der Saigerung unterwarf, während man den flüssigen Stein in ein Bad von geschmolzenem Blei eintränkte, den Stein aber zuletzt auf Schwarzkupfer verarbeitete.

Die Modificationen der Eintränkarbeit, soweit sie heute überhaupt noch nicht aufgegeben und durch Extractionsmethoden verdrängt ist, sind folgende:

I. Man setzt dem geschmolzenen Blei im Vorherd den flüssigen Stein zu, während die Ofenflamme aus der Brust darüber hinspielt, um die nöthige Hitze zu erhalten.

II. Man fügt flüssiges Blei zu dem in einem besonderen Tiegel befindlichen flüssigen Stein.

III. Man lässt den flüssigen Stein nach und nach durch die Bleisäule in kleinen Antheilen aufsteigen (die hydrostatische Methode).

I. wird (oder wurde) unter Anderen zu Nagybanya vollführt, wo 12 Thle. Stein, durch Schmelzen von 100 Thln. silber- (und gold-) haltiger Kiese, mit vier oder sechs oder mehr Theilen Blei entsilbert

wird, je nach dem Silbergehalt der Erze. Man hebt den Stein in Scheiben ab und unterwirft das Werkblei dem Treiben oder benuzt es zu gleichem Zweck von Neuem. Auf diese Art soll dem ursprünglichen Stein (vom Erzschmelzen) ein Drittel bis die Hälfte des Silbers, und die Hälfte bis zwei Drittel des Goldes entzogen werden. Das Verhältniss beider in dem entsilberten Stein differirt in den einzelnen Scheiben und ist umgekehrt proportional der Zeit der Berührung mit dem Blei, so dass die ersten Scheiben reicher sind, als die späteren.

II. wendet man in Kongsberg an. Wehrle[1]) beschreibt das Verfahren in Ungarn. Zu Kolywan im Altai geschieht das Entsilbern in einem besonderen Herde mit Hülfe eines Gebläses. Den flüssigen Stein überschüttet man mit Kohle, legt das Blei darauf, so dass es beim Schmelzen durch den Stein sickert, wobei man dem Steine 5 bis 10 Proc. Eisenabfälle zusetzt. Das Blei wird in vier Portionen aufgegeben, jedesmal ein Viertel der Steinmenge, und nach jedem Zusatz wird das Ganze mit frischen Holzstäben durchgerührt und das Blei abgestochen, dessen erste Portion etwa 0,5 Proc. Silber enthält und zum Abtreiben kommt, während die übrigen drei Portionen statt reinen Bleis bei der nächsten Arbeit dienen.

Während der Stein etwa 0,2 Proc. Silber führt und 1800 kg jedesmal in Arbeit genommen werden, ist sein Silbergehalt auf 0,025 bis 0,05 Proc. reducirt[2]).

III. Die hydrostatische Methode oder die Entsilberung durch die Bleisäule bedient sich eines Krummofens mit einem tiefen Vorherd, welcher durch eine feuerfeste Scheidewand, welche bis nahe zum Boden reicht, in zwei Abtheilungen geschieden ist. Nachdem man flüssiges Blei eingefüllt hat, lässt man aus dem Ofen den Stein in die nächstgelegene Abtheilung fliessen, der alsdann durch die Bleisäule hindurch nach oben steigt und so entsilbert wird. Aber schon Karsten sagt, dass auf diese Art nur $^5/_7$ des Silbers extrahirt werden.

Als Vorzüge der Eintränkarbeit galten die schnelle Gewinnung des Silbers an Orten, wo Bleierze fehlen und Extractionsmethoden ökonomisch unvortheilhaft sein würden.

Die Entsilberung von Kupferstein durch Blei und Kupfer.

Hierher gehört das Kupferauflösungsschmelzen, bei welchem der Stein (meist vom Verschmelzen von Fahlerzen stammend) nach dem Rösten mit Schwarzkupfer und Glätte geschmolzen wird, wodurch Werkblei, bleihaltiger Kupferstein und Schlacken erhalten werden, während man den Stein durch Schmelzen mit Eisen und Eintränken oder durch

---

[1]) Lehrbuch der Probir- und Hüttenkunde 1844. Vgl. auch Gruner, Ann. Mines (3) 9, 42. [2]) Berg- u. Hütt. Ztg. 1853, 160.

Rösten und Schmelzen mit Glätte zugute macht. Dieses Verfahren war zu Nagybanya im Gebrauch, wo man es mit güldischem Silber zu thun hat[1]).

Abdarren heisst ein ähnlicher Process, bei dem der kupferreiche Stein nach dem Rösten mit bleireichen Substanzen geschmolzen wird und dabei silberhaltiges Kupferblei (20 Proc. Kupfer) und einen neuen Stein liefert, der bei ähnlicher Behandlung zu „zweimal verbleitem Stein" und einer neuen Portion jener Legirung führt u. s. w. Das silberhaltige Kupferblei wurde der Saigerung unterworfen. Nach Kerl war dieses Verfahren zu Brixlegg in Tyrol noch 1865 im Gebrauch.

Die Entsilberung von Speise durch Blei.

An verschiedenen Orten (Freiberg, Unterharz) gewinnt man Speise, deren Hauptbestandtheile Kupfer, Blei, Eisen, Nickel (neben Arsen und Antimon) sind, und welche z. B. in Freiberg mit Zuschlag von 20 bis 25 Proc. Quarz und 50 bis 60 Proc. Schwerspath in einem kleinen Flammofen verschmolzen wird. Nach dem Abziehen der Schlacken setzt man 1,5 Thle. Blei hinzu, rührt durch und sticht das Blei ab. Neben dem Werkblei resultiren Kupferstein und concentrirte oder raffinirte Speise, die reich an Nickel ist und nur 0,02 Proc. Silber enthält.

Der Zusatz von Schwerspath bewirkt die Bildung von Barytsilicat, Eisenoxydulsilicat und Arsennickel.

Die Freiberger Schmelzprocesse.

Wiewohl dieser Abschnitt lediglich auf das Ausbringen des Silbers (und Goldes) Bezug nehmen sollte, erscheint es doch nöthig, die Gestalt, welche die Freiberger Hüttenprocesse in neuerer Zeit angenommen haben, in Kurzem zu schildern.

Wir setzen deshalb an die Stelle der von Percy im Original gegebenen Mittheilungen diejenigen, welche wir von befreundeten Freiberger Fachgenossen erhalten haben, und fügen denselben nur die Beschreibung jenes wesentlichen Factors, des von Pilz construirten Hohofens hinzu, wie sie sich bei Percy findet.

Die Veränderungen, welche die alten Freiberger Hüttenprocesse seit Mitte der sechziger Jahre erlitten haben, geschahen mit Rücksicht auf die Nothwendigkeit, den Beschwerden über Beschädigung der Vegetation durch schweflige Säure und Metallgifte die Begründung zu entziehen, und wurden in ihrer Entwickelung bestimmt und begünstigt durch die grosse Leistungsfähigkeit der Pilz'schen Hohöfen.

---

[1]) Vgl. die Werke von Wehrle, Karsten und Kerl.

Zweck dieser neuen Processe ist, durch vorbereitende Arbeiten den Gehalt der Erze an Arsen, Schwefel und Zink möglichst in nutzbare Producte umzuwandeln und die Rückstände oder Abbrände dieser Arbeiten zur Ausbringung ihres Gehaltes an Blei, Kupfer und Silber gemeinschaftlich mit den eigentlichen Bleierzen einen Schmelzprocess im Hohofen durchlaufen zu lassen.

Der Gang der Arbeiten ist sonach folgender:

I. Der Arsenkies und diejenigen kiesigen Erze, welche aus Arsenkies und mehr oder weniger Schwefelkies bestehen, werden zur Darstellung von Fliegenstein oder von Rothglas, einem dem natürlichen Schwefelarsen nahestehenden Producte, an die Arsenhütte geliefert. Die Erze werden in Röhrenöfen erhitzt und das Arsen oder die Verbindung desselben mit Schwefel in eine Vorlage sublimirt. Die schwefelhaltigen Rückstände dieser Sublimation gehen in die Schwefelsäurefabrik, wo sie abgeröstet werden.

II. An die Schwefelsäurefabrik gelangen alle Erze mit 25 Proc. und mehr Schwefel, die unter I. erwähnten Rückstände der Rothglasfabrikation, sowie auch die Blei- und Kupfersteine von der Erz- und Schlackenarbeit.

Die Erze, welche als Schlieche angeliefert werden, erfahren die Abröstung in Gerstenhöfer'schen Schüttöfen, die Stufkiese, Blende und Steine werden in Kilns geröstet. Aus beiden Ofensystemen gelangen die Röstgase erst in eine Reihe von Flugstaubkammern, ehe sie in die Bleikammern einströmen. Die Abbrände werden dem Hohofenprocesse zugewiesen.

III. Die in Kilns vorgeröstete Blende wird an die Zinkhütte geliefert, gemahlen, in Flammöfen todtgeröstet und das Zink in Muffelöfen abdestillirt. Die entzinkten Rückstände gehen zum Hohofen.

Die Beschickung für die Hohöfen wird aufgelaufen

1. aus sämmtlichen durch die erwähnten vorbereitenden Arbeiten entschwefelten und entzinkten Erzen,

2. aus den rohen reinen Bleierzen, quarzigen und spathigen Erzen.

Wegen der Verschiedenartigkeit der angelieferten Erze ist der Silbergehalt der Beschickung sehr schwankend, der Gehalt an Blei beträgt 20 bis 30 Proc., an Kupfer 2 bis 4 Proc. Die Beschickung wird gemengt und in den Fortschauflungsöfen auf 3 bis 5 Proc. Schwefel abgeröstet, zuletzt bis zum starken Sintern erhitzt und in etwa faustgrossen Stücken dem Hohofen vorgelaufen.

Die Producte der Erzarbeit sind:

Werkblei von verschiedenem Silbergehalte, Bleistein mit 15 bis 40 Proc. Blei, 6 bis 17 Proc. Kupfer, 0,08 bis 0,15 Proc. Silber, Schlacken mit 2,5 bis 5 Proc. Blei und 0,005 bis 0,015 Proc. Silber.

Als Beispiel einer Beschickung möge dienen:
In 24 Stunden wurden verschmolzen

625	Ctr.	geröstete Erzbeschickung,
625	„	Schlacken der eigenen Arbeit,
1250	Ctr.	Schmelzmasse,

mit einem Aufwand von 100 Ctr. Kokes. 1 Ctr. trug daher 12,5 Ctr. Schmelzmasse.

Die Erzbeschickung war gebildet aus:

51,7	Proc.	Glanz und bleiischem Erze,
1,4	„	Quarzerz,
7,0	„	quarzkiesigem Erze,
39,9	„	geröstetem Schüttofenerze,
100,0		

Das Ausbringen bestand in

148 Ctr. Werkblei mit 0,484 Proc. Silber,
24 „ Bleistein mit 23 Proc. Blei,
15 „ Kupfer,
0,18 Proc. Silber und
Schlacke mit 3,4 Proc. Blei und 0,015 Proc. Silber.

Die Schlacken der Erzarbeit sind zu reich, um abgesetzt zu werden. Man schmilzt sie deshalb nochmals im Hohofen durch, mit Zuschlag von Stufkies und Bleistein, welche in Kilns zugebrannt sind, und verbindet auf solche Weise die Arbeit des Schlackenveränderns mit der weiteren Verarbeitung des Steins.

Der Bleistein von der Erzarbeit wird in kleine Stücke zerschlagen, zuerst in der Schwefelsäurefabrik in Kilns, dann noch in Wellner'schen Röststadeln geröstet und mit Schlacken der Erzarbeit im Hohofen verschmolzen. Es fallen Werkblei, theils aus dem Bleisteine, theils aus den Schlacken stammend, Stein mit 24 bis 30 Proc. Kupfer, 5 bis 8 Proc. Blei, 0,08 bis 0,16 Proc. Silber, und Schlacken, welche mit einem Gehalte von ca. 1,5 Proc. Blei und 0,001 bis 0,0015 Proc. Silber über die Halde gestürzt werden.

Als Beispiel einer Beschickung der Schlackenarbeit diene Folgendes:
In 24 Stunden wurden verschmolzen:

800	Ctr.	Erzschlacken,
60	„	Glättschlacken,
71	„	gerösteter Stein,
56	„	bleiische Vorschläge,
10	„	Herd,
997	Ctr.	

mit einem Aufwande von 100 Ctr. Kokes.

Das Ausbringen bestand in

71,2 Ctr. Werkblei mit 0,63 Proc. Silber,
80,0 „ Stein mit 0,16 Proc. Silber.

Die Schlacken waren absetzbar geworden.

Der Kupferstein wird gleichfalls einer doppelten Abröstung in Kilns und Stadeln unterworfen, und darauf in Flammöfen mit quarzigen Zuschlägen concentrirt. Man gewinnt einen Concentrationsstein mit 75 bis 77 Proc. Kupfer und 0,1 bis 0,3 Proc. Silber. Derselbe wird gemahlen, sorgfältig todtgeröstet und mit Schwefelsäure von 50° Beaumé behandelt, wodurch Kupferoxyd gelöst wird, schwefelsaures Blei und Silber im Rückstande bleibt. Das Kupfer kommt als Kupfervitriol in den Handel.

Die Verschiedenartigkeit der verschmolzenen Erze bringt es mit sich, dass sehr unreine Werkbleie fallen; der weitere Umstand, dass die Beschickung verhältnissmässig arm an Blei ist, während die kiesigen Erze stark hervortreten, veranlasst, dass die Werkbleie reich an Silber werden. Besondere Arbeiten zur Reinigung des Bleies, sowie die Anordnung des Pattinson-Processes werden hierdurch bedingt.

Um dem Werkblei das Kupfer (0,5 bis 0,8 Proc.) zu entziehen, wird es in einem Flammofen mit geneigter Sohle gesaigert, d. h. ein Werkblei mit etwa 0,05 bis 0,08 Proc. Kupfer wird ausgeschmolzen, während Saigerdörner, eine schwerer schmelzbare Legirung von Blei mit 10 bis 25 Proc. Kupfer, auf dem oberen Theile des Herdes zurückbleiben. Die Menge der gebildeten Saigerdörner beträgt 2,5 bis 4 Proc. des vorgelaufenen Bleies.

Das gesaigerte Blei wird raffinirt. Es wird in einem Flammofen eingeschmolzen und ein schwacher Luftstrom auf das Metallbad geleitet. Hierdurch werden der Reihe nach oxydirt: Zinn, Arsen und Antimon mit Antheilen von Blei. Die oxydirten Massen werden abgezogen und das raffinirte Blei (bis zu 86 Proc. des vorgelaufenen gesaigerten Bleies) dem Pattinson-Processe übergeben.

Die beim Raffiniren sich bildenden Abstriche werden nach dem äusseren Ansehen und dem vorwaltenden Bestandtheile unterschieden in

1. Zinnabstrich (gelb und pulverförmig) mit 9 bis 18 Proc. Zinn, 1,5 bis 2,5 Proc. Arsen, 2 bis 5 Proc. Antimon, 60 bis 65 Proc. Blei.

2. arsenikalischen Abstrich (gelb und geschmolzen) mit 3 bis 10 Proc. Zinn, 10 bis 16 Proc. Arsen, 4 bis 6 Proc. Antimon.

3. Antimonabstrich (grün bis schwarzgrün, geschmolzen) mit 1 bis 6 Proc. Zinn, 2 bis 6 Proc. Arsen, 8 bis 14 Proc. Antimon, etwa 70 Proc. Blei.

Das raffinirte Werkblei wird durch Pattinsoniren, Drittelmethode mit Zwischenkrystallen bis nahe auf 2 Proc. Silber angereichert.

Der Pilz'sche Hohofen.

Seit Ende 1863 setzte man an die Stelle der früheren Wellner'schen Doppelöfen Schachtöfen mit geschlossener Brust und Wasserformen, welche ähnlich den Eisenhohöfen betrieben werden, indem man Beschickung und Kohle gichtenweise aufgiebt. Die Fig. 8 stellt den Ofen in der Form dar, wie sie bis zum Mai 1878 im Gebrauch war. Der Ofen hält mehrjährige Campagnen aus.

Beschreibung des Pilzofens.

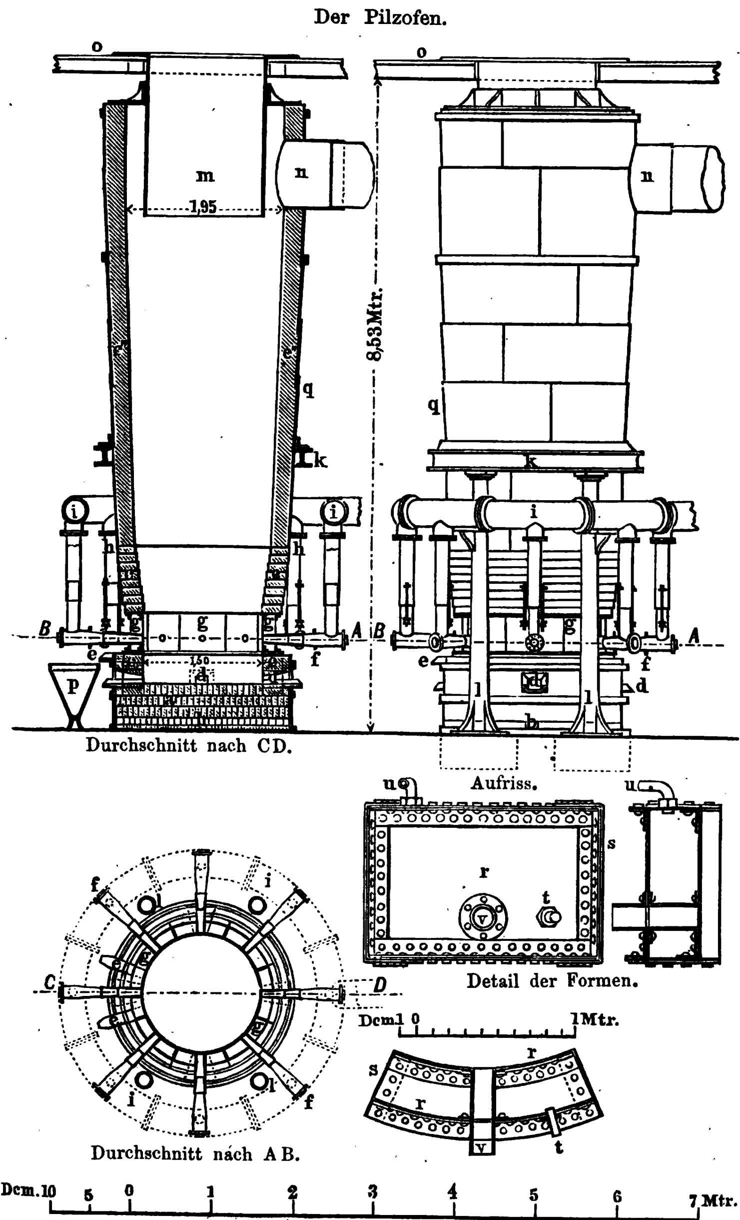
a Herdsohle, aus vier Steinschichten bestehend, deren obere drei aus Chamottesteinen, auf einer Eisenplatte ruhend.
b Abzüchte in der Sohle.
c Chamottelagen, den inneren und oberen Theil des Herdes bildend.
c', *c''* Ebensolche als Kernschacht des Ofens.
d Stichöffnungen, deren jeder Ofen eine hat.
e Zwei gusseiserne Rinnen für den Abfluss der Schlacken.
f Düsen, deren horizontaler Theil mittelst einer besonderen Vorrichtung sich innerhalb der Form in verschiedenen Richtungen bewegen lässt.
g Wasserformen von Schmiedeeisen.
h Eisenring zur Stütze des Schachts bei Reparaturen der unteren Theile des Ofens.
i Windrohr.
k Eisenring, von gusseisernen Pfeilern getragen.
l Diese Pfeiler.
m Cylinder von Gusseisen, in die Gicht eingehängt, für den Abzug der Gase und Dämpfe.
n Rohr zur Ableitung jener in die Flugstaubkammern, wobei der Zug mittelst einer Esse hervorgebracht wird, die mit ihnen communicirt.
o Beschickungsboden.
p Conisches Gefäss aus Gusseisen, in welches die Schlacke fliesst.
q Aussenmantel aus Eisenblech.
r, *r'* Innere und äussere 0,008 m dicke Eisenplatten, welche die Wasserformen am oberen Theil des Herdes bilden.
s Seitenplatten, welche 0,07 m oben und unten übergreifen.
t Rohr zur Zuführung des kalten Wassers.
u Ausflussrohr des heissen Wassers.
v Düse, 0,07 m im Durchmesser.

Heberabstich (Siphon or automatic tap).

Gewöhnlich hat ein grösserer Schachtofen zwei Stichöffnungen an den gegenüberliegenden Seiten, die eine am tiefsten Punkt des Herdes,

Fig. 8.

Der Pilzofen.



die andere etwas höher, so dass das Metall theilweise oder ganz abgestochen werden kann. Auf den Vorschlag von Ahrents hat man auf den Eureka Consolidated Works eine Vorrichtung unter dem obigen Namen eingeführt [1]). Sie besteht in einer cylindischen Schale aus Schmiedeeisen, welche an den gusseisernen Platten befestigt ist, in die früher eine der Stichöffnungen angebracht war, 0,15 m unter dem oberen Rande der Platte. Durch eine Oeffnung an der Seite dieser Schale gegen den Ofen hin führt ein 0,075 m weites schmiedeeisernes Rohr in eine zweite Oeffnung der Ofenplatte schräg hinunter bis zur tiefsten Stelle der Ofensohle. Der höchste Punkt des Rohrs liegt in der Mitte der Schale und 0,3 m oder mehr unter dessen oberem Rand. Dieser Cylinder wird mit gestampftem feuerfesten Thon ausgefüllt, während das Rohr inzwischen verstopft ist. Sodann wird ein 0,45 m weites Bassin ausgeschnitten und das Rohr geöffnet. Der Rand dieses Bassins liegt etwa 0,025 m tiefer als die tiefste Stichöffnung für den Stein, welche wiederum 0,075 bis 0,1 m tiefer liegt als diejenige für die Schlacke, so dass beide gesondert abgelassen werden können. Während der Arbeit steht das Blei in dem Bassin stets eben so hoch wie im Ofen.

Seit Einführung dieser Methode ist der Ofengang regelmässiger wie früher, das Blei reiner, es bilden sich keine Ofensauen und man spart an Brennmaterial, weil die Windzuführung eine continuirliche ist, während früher beim Abstechen und Reinigen des Herdes der Wind abgesperrt werden musste. Bei der beschriebenen Einrichtung ist die Herdsohle beständig mit Blei bedeckt, wodurch die Bildung von Herdmassen, die schwerer als Blei sind, verhütet wird. Und da das Blei, unmittelbar nach seiner Reduction, den Ofen verlässt, so mag es reiner sein, insofern reinstes Blei zugleich das schwerste ist, mithin an die tiefste Stelle fliesst, während die fremden Metalle (Eisen, Zink), da sie dem oxydirenden Einfluss des Windes länger ausgesetzt sind, sich verschlacken.

Nach einer Mittheilung [2]) von Dagget über die Schmelzprocesse in Utah hat sich das Verfahren vortrefflich bewährt, und ist mit einigen Modificationen auf dem Winnamuck Smelting Works, Bingham Canyon, eingeführt. Auch findet es auf der Hütte von Troujes, Michoacan, Mexico, Anwendung.

Percy bemerkt, dass man das Ganze nicht als eine neue Erfindung bezeichnen könne, da das Princip eigentlich längst zur Ausführung gekommen sei (s. Karsten's System der Metallurgie, Atlas Fig. 860), und dass die Bezeichnung Heberabstich eine sehr unrichtige sei, da hierbei von der Wirkung eines Hebers nicht die Rede sein könne. Godfrey, welcher die amerikanische Methode aus eigener Erfahrung kennt, sagt, sie gebe gute Resultate, wenn das Schmelzen ohne Ansatz von

---

[1]) The Smelting of argentiferous lead ores in Nevada, Utah and Montana by Hahn, Eilers and Raymond. Transact. Am. Inst. of Mining Engineers. Philadelphia 1871. [2]) A. a. O. 1875, Mai.

Herdmassen erfolge, wenn die Bleimenge relativ gross und die Schlacke leichtflüssig sei; unter anderen Umständen aber versage sie den Dienst und man müsse zur älteren Art des Abstechens zurückkehren.

Silber- und Bleigewinnung in Nordamerika.

Eureka, Nevada. Die Erze kommen in dolomitischem Kalkstein linsenförmig vor; es ist Bleiglanz mit seinen Secundärbildungen[1]), Arsenikkies, Brauneisenstein. Sie werden zerkleinert, in Schachtöfen verhüttet, welche 1,37 m weit, 1,8 m tief, von der Form bis zur Gicht 3 m hoch, mit einer Rast versehen, und im Gestell 0,9 m weit sind. An den Seitenwänden liegen je drei Formen, an der Rückwand eine. Das Werkblei tritt durch den Ahrents'schen Heberabstich in den Vorherd. Dieses Verfahren wird sehr gerühmt, namentlich wegen des regelmässigen Ofenganges, der durch zeitweiliges Abstechen nicht gestört wird. Von Ahrents, einem Harzer Ingenieur, 1871 eingeführt, findet es sich jetzt auf vielen amerikanischen Hütten. Gewöhnlich lässt man Stein und Speise mit der Schlacke gemeinschaftlich ausfliessen und in Schlackentöpfen sich sammeln.

Das Werkblei enthält 0,55 Proc. Silber und 0,0055 Proc. Gold, und geht zur weiteren Scheidung nach Omaha. Stein und Speise finden keine, oder jener nur eine beschränkte Verwendung.

Utah. Dieser Staat überragt durch seine Bleiproduction jetzt Missouri sehr bedeutend. Die Bleilagerstätten liegen südlich vom Grossen Salzsee, nördlich vom Utahsee. (Der oben citirte Bericht schildert den dortigen Bergbau und Hüttenbetrieb.)

Entsilberung des Werkbleies. Auf den Smelting and Refining Works von Balbach in Newark bei Newyork wird es in einem Flammofen oxydirend geschmolzen, gereinigt und in Kesseln mit Zink versetzt. Man nimmt soviel desselben, dass sich ein Zinkschaum bildet, der bei der Destillation ein Reichblei mit 8 bis 10 Proc. Silber liefert; man verbraucht 1,5 bis 3 Proc. Zink. Durch Besprengen mit Wasser erstarrt der Zinkschaum, der abgehoben und in den Flammofen zurückgebracht wird. Hierbei wird die Temperatur so niedrig gehalten, dass nur das Blei schmilzt, die Silber-Zinklegirung aber bloss erweicht. Durch Abschluss der Luft sucht man die Oxydbildung möglichst zu beschränken, und bringt das abfliessende silberarme Blei wieder in den Kessel. Der Rest, welcher nur 4 bis 6 Proc. Blei enthalten soll, gelangt zur Destillation in den Balbach-Faber du Faur'schen Kippretortenofen, woselbst eine vorher glühend gemachte kolbenartige Graphitretorte ihn nebst Kohlenpulver aufnimmt, und wo er 8 bis 10 Stunden der Weissglühhitze ausgesetzt ist. Das Zink sammelt sich in einer Vorlage, während das fast

---

[1]) Schön krystallisirtes Gelbbleierz kommt hier vor.

zinkfreie Reichblei durch Kippen des ganzen Ofens entleert und später auf einem englischen Test abgetrieben wird. Statt des Kippens hat man an anderen Orten die Retorten mit Abstichöffnungen versehen.

Dieses Verfahren zeichnet sich vor der Anwendung des Wasserdampfes dadurch aus, dass sich keine reichen Oxydgemenge bilden. Es soll auch auf der Hütte von Mechernich eingeführt sein.

Das zinkhaltige Armblei wird im Flammofen raffinirt.

Dieser sogenannte Balbach-Process findet sich auf den meisten Bleiraffinirwerken des Landes.

Auf den Werken zu Cheltenham bei S. Louis werden Erze und Werkblei verarbeitet. Die Erze werden in Fortschaufelungsöfen geröstet und in Schachtöfen mit Bleischlacken, Puddelschlacken, Glätte und Eisen geschmolzen. Das Werkblei, grossentheils aus Utah und anderen Weststaaten stammend, schmilzt man in einer gusseisernen Pfanne ein, welche über Gestübbe einen Chamotteherd enthält, und mit dem Flammofen überbaut ist. Die Charge beträgt 20 Tonnen; Krätzen und Abstrich werden entfernt, und dann gelangt das gereinigte Blei durch ein Stichloch am Boden in einen Kessel, wo es durch einen ersten Zinkzusatz von Gold (bis 0,02 Proc.) befreit, durch weiteren entsilbert wird. Auch hier destillirt man den abgesaigerten Zinkschaum aus einer Graphitretorte.

Das Silberhüttenwesen in Japan.

(Nach Mittheilungen von Godfrey.)

In vielen Gegenden Japans finden sich Silbererze, namentlich Silberglanz und Sprödglaserz, begleitet von Kupfer- und Eisenkies, Bleiglanz und Zinkblende, und gewöhnlich von quarziger Gangmasse. Das Gestein, in welchem sämmtliche Silbererzlagerstätten der Provinzen Sado, Ugo, Kikuzen, Howima und Hida vorkommen, wird als Rhyolith bezeichnet.

Vor 1868 war die Verhüttung der Erze dort überall dieselbe, nämlich: 1. Aufbereitung der Erze, 2. Röstung, 3) Schmelzung mit bleihaltigen Producten, 4. Saigerung und Abtreiben, 5. Goldscheidung durch Behandlung des Blicksilbers mit Schwefel.

Das Rösten geschieht in kleinen cylindrischen Kilns aus Thon. Der Schmelzofen besteht in einer Bodenvertiefung mit darüber gesetzter Haube, der Wind wird durch ein rohes Gebläse zugeführt. Aus einer Beschickung, bestehend aus dem Erz, aus Blei und Roheisen, erhält man Werkblei, Stein und Schlacken, welche letzteren, in gleicher Art beschickt, sechsmal umgeschmolzen werden. Ist das Werkblei kupferreich, so wird es vor dem Cupelliren einem Saigerschmelzen unterworfen, worauf jene auf einem kleinen Herd aus Holzasche folgt; auf einem eben solchen kleineren wird das Silber auch feingebrannt. Die Glätte wird zu Blei reducirt.

Goldhaltiges Silber wird nicht feingebrannt, sondern wiederholt mit Schwefel geschmolzen und das Product partiell reducirt. Das Gold findet sich vorzugsweise in dem nicht geschwefelten Theil (dem Regulus), welcher in granulirter Form mit Seesalz cementirt wird. Das hierbei entstehende Chlorsilber zersetzt man durch Schmelzen mit Blei. (Vergl. den späteren Abschnitt von der Goldscheidung durch Cementation.)

Wie sich aus dem Angeführten ergiebt, sind die japanischen Silberhüttenprocesse im Princip gleich den alten europäischen, in der Ausführung roh und unvollkommen.

Ferner giebt Percy eine Notiz von Gowland über die Verhüttung von silberreichem Bleiglanz in der Provinz Omi von sehr primitivem Charakter und nur von historischem Interesse.

Scheidung von Silber und Blei.

Eine bedeutende Menge Silber wird in Europa und Amerika aus silberhaltigem Bleiglanz gewonnen; durch verschiedenartige Röst- und Schmelzprocesse in Schacht- oder Flammöfen wird zuletzt silberhaltiges Blei, Werkblei, gewonnen, welches in einzelnen Fällen goldhaltig ist. Aber auch unter anderen Umständen erzeugt man eine solche Legirung, indem man sich des Bleies als Extractionsmittels für das Silber bedient, wie die Abschnitte beweisen, welche die Silberschmelzprocesse im vorliegenden Werke zum Gegenstand haben.

Die Scheidung des Silbers vom Blei aber ist bereits im dritten Bande (die Metallurgie des Bleies) behandelt worden. Dort wurde die eigenthümliche Methode Pattinson's, den Silbergehalt armer Werkbleie durch einen Krystallisationsprocess in dem flüssigbleibenden Theile zu concentriren, beschrieben (S. 76). Ferner wurde die von Karsten begründete Entsilberung durch Zink abgehandelt (S. 96), welche bei uns im grossen Maassstabe durchgeführt ist (S. 351). Endlich ist die Treibarbeit, sowohl die englische (S. 117) auf beweglichen Herden als auch die deutsche (S. 124) auf dem Treibherd eingehend geschildert, gleichwie das Feinbrennen des Blicksilbers (S. 144) abgehandelt worden.

Von diesen Processen ist derjenige der Zinkentsilberung hier nach seinem jetzigen Zustande bei uns zu schildern.

Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink.

Diese von Karsten 1842 gefundene, von Parkes seit 1850 in die Praxis eingeführte Methode wurde im dritten Bande (S. 96) ausführlich beschrieben, und es wurde dort auch die von Cordurié eingeführte Verwendung von Wasserdampf zur Entzinkung des Bleies, namentlich auf der Lautenthaler Hütte im Harz, dem Centralpunkt für die

Oberharzer Entsilberungsarbeiten, specieller mitgetheilt (Nachträge S. 351 u. f.).

Die bei diesem Process entstehende, das Silber enthaltende Zinkbleilegirung zerfällt durch Einleiten von Wasserdampf in einen metallischen Theil, silberhaltiges Blei, und ein Gemenge von Zinkoxyd und Bleioxyd, welches Körner von Werkblei umhüllt. Diese Masse hat man bisher nach dem Vorschlag von Strauch in das Werkblei beim Treiben eingetränkt, wobei Zinkoxyd und Bleioxyd als teigige Masse auf der Bleifläche schwimmen und abgezogen werden. Da dasselbe jedoch Silber enthält, musste es im Schachtofen mit basischen Schlacken verschmolzen werden, wobei wiederum Schlacken mit einem nicht zu vernachlässigenden Silbergehalt fielen.

In neuerer Zeit hat Dr. Schnabel vorgeschlagen, jenes Oxydgemenge durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak von seinem Zinkgehalt zu befreien, und durch Destillation daraus Zinkoxyd zu gewinnen. Diese Methode ist seitdem auf der Lautenthaler Hütte im Grossen zur Anwendung gelangt (seit Mitte 1879), und wir lassen hier einen Auszug aus der vollständigen Arbeit [1]), welche vor Kurzem erschien, folgen, welche den jetzigen Zustand der Arbeiten schildert.

1. Die Zerlegung des Werkbleies durch Zink. Die Zusammensetzung des ersteren ist bekannt [2]). Die Menge des Zinks ist die zehnfache von der des Silbers. Man entsilbert jedoch das Blei aus ökonomischen Gründen nur bis auf 4 bis 5 Zehntausendstel eines Procents. Es wird in Quantitäten von 250 Ctrn. in gusseisernen Kesseln geschmolzen; die sich an der Oberfläche sammelnden kupferhaltigen Schlicker werden entfernt; dann wird das Zink in Platten in drei Abtheilungen, zuerst 22 kg, auf die Oberfläche gelegt, bis zum Schmelzen erhitzt, mit einer durchlöcherten Kelle in das Blei eingerührt ($^1/_2$ Stunde lang) und das Ganze langsam abgekühlt. Die sich abscheidende Zinklegirung wird in dem Maasse, wie sie sich bildet, mit der durchlöcherten Kelle abgeschöpft. Dann setzt man den zweiten Theil Zink, = 50 kg, hinzu und verfährt ebenso. Endlich folgt der dritte Zinkzusatz, = 80 kg. Die letzte Abscheidung wird später mit dem zweiten Zinkzusatz zusammen in das Blei eingetragen.

Das Product des ersten Zusatzes heisst Kupferschaum; es enthält nämlich das Kupfer und auch die geringe Menge Gold des Werkbleies, und wird wegen Gewinnung des letzteren für sich verarbeitet. Von Silber enthält es nur 0,18 bis 0,19 Proc.

Das zweite Product heisst (gleich dem dritten) Zinkschaum. Das Blei enthält nach seiner Entfernung statt der ursprünglichen 0,14 bis 0,15 Proc. nur noch 0,02 Proc. Silber.

---

[1]) Dr. C. Schnabel, Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink auf den fiscalischen Hüttenwerken des Oberharzes. Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staat, Bd. 28 (1880). [2]) Bd. 3, S. 265.

Diese Arbeiten erfordern einen Zeitaufwand von 22 Stunden.

2. Die Entzinkung des entsilberten Bleies. Das Blei hat 0,5 Proc. Zink aufgenommen und enthält Antimon, Eisen, Kupfer, Wismuth, Nickel und Kobalt. Es wird mit Wasserdampf in der Glühhitze behandelt.

Zinkhaltiges Blei, bei möglichstem Luftabschluss glühend geschmolzen, giebt beim Durchleiten von Wasserdampf Zinkoxyd und etwas Bleioxyd. Vorhandenes Antimon wird hierbei nicht oxydirt.

Antimonhaltiges Blei giebt, bei Luftzutritt erhitzt, antimonsaures Blei, und erst nach der Oxydation des Antimons beginnt die Bildung von Glätte. Leitet man Wasserdampf hindurch, so oxydirt sich das Antimon viel schneller.

Hiernach verfährt man bei der Entzinkung des Bleies folgendermaassen: Wasserdampf von 2 bis 2,5 Atmosphären Spannung wird durch das dunkelroth glühende Metallbad geleitet. Das Zink zersetzt das Wasser; auf der Oberfläche scheidet sich Zinkoxyd, gemengt mit Bleioxyd und Blei, aus. Dies wird entfernt. Dann leitet man Wasserdampf bei Luftzutritt ein und oxydirt das Antimon. Die Entzinkung dauert zwei Stunden, die Abstrichbildung ebensoviel; man beendigt den Process, sobald sich Glätte bildet.

Das Blei wird in gusseiserne Formen ausgeschöpft. Analysen, im Februar und März 1879 ausgeführt, wiesen folgende procentische Gehalte fremder Metalle nach.

	Fraatz	Fraatz	Rösing
Antimon	0,00441	0,00406	0,00497
Wismuth	0,00737	0,00437	0,00858
Zink	0,00050	0,00030	0,00086
Kadmium	Spur	Spur	0,00082
Eisen	0,00116	0,00096	0,00126
Nickel	Spur	Spur	0,00018
Silber	0,00060	0,00050	0,00082

In einer Probe des bei der Entzinkung gefallenen Oxydgemisches fanden sich

Blei	34,236
Bleioxyd	37,933
Zinkoxyd	23,775
Eisenoxyd	0,986
Antimonsäure	1,893

Es wird gewaschen, wodurch man ein als gelbe Farbe anwendbares Gemenge von Zinkoxyd ($^2/_3$) und Bleioxyd, und einen Rückstand erhält, der im Schachtofen auf Blei zweiter Qualität verhüttet wird.

Das bei der Entfernung des Antimons entstandene antimonsaure Blei reducirt man mit anderen antimonhaltigen Producten gleichfalls im

Schachtofen, schmilzt das Antimonblei nochmals ein, leitet Wasserdampf hindurch und erhält so ein Hartblei mit 13 bis 17 Proc. Antimon.

3. Die Behandlung der Silberzinkbleilegirung. Dieselbe ist sehr reich an Blei, weil sie eigentlich ein Gemenge von Silberzink mit Blei ist. Da jenes strengflüssiger ist als letzteres, so wird sie einer Saigerung bei möglichst niedriger Temperatur unterworfen. Sie wird zu dem Ende in die zwischen je zwei Entsilberungskesseln stehenden Saigerkessel übergeschöpft, und der festbleibende Theil von dem flüssigen Blei abgehoben. Dieser feste Theil, Zinkstaub[1]) genannt, besteht nach Rösing (Analysen in Clausthal 1878) aus:

	Von Altenauer[2]) Werkblei I.		Von Lautenthaler[3]) Werkblei II.	
Blei . . .	75,67	Pb 80,08	77,82	81,53
Bleioxyd . .	4,75		4,00	
Zink . . .	11,78	Zn 12,26	12,11	12,45
Zinkoxyd . .	0,60		0,44	
Kupfer . .	1,12		0,82	
Silber . . .	1,855		2,420	
Wismuthoxyd, Antimonoxyd	2,35		1,35	
Eisenoxyd .	1,87		1,04	

Wollte man die Saigerung weiter treiben, so würde viel Blei und Zink oxydirt und das Blei silberhaltig werden.

In den rothglühend geschmolzenen Zinkstaub leitet man bei Luftabschluss Wasserdampf. Darnach entsteht hierbei auch viel Bleioxyd, welches mit dem Zinkoxyd ein graugrünes Pulver bildet, das Körner von Werkblei einschliesst.

Die ihrer Zusammensetzung nach untersuchten obigen beiden Arten Werkblei lieferten folgende Producte:

A. Metallischer Theil.

	I.	II.
Blei	96,3448	95,1404
Zink	0,0027	0,0023
Kupfer	0,8279	0,4645
Silber	2,4100	3,6500
Wismuth	0,0142	0,0169
Antimon	0,3914	0,7201
Eisen	0,0054	0,0044
Nickel	0,0036	0,0014

[1]) Aus Kupferschaum heisst es Kupferstaub. [2]) Röst- und Reductionsarbeit. [3]) Niederschlagsarbeit.

B. Oxydirter Theil.

Blei	37,845	Pb 67,685	30,065	64,295
Bleioxyd	32,14		36,87	
Zink	1,35	Zn 20,11	1,90	20,57
Zinkoxyd . . .	23,37		23,24	
Kupfer	1,12		1,24	
Silber	1,245		1,855	
Wismuthoxyd . .	0,43		0,44	
Antimonige Säure	1,06		0,57	
Eisenoxyd . . .	1,44		3,82	

Mithin sind $^2/_3$ des Silbers in A, $^1/_3$ in B enthalten (in letzterem natürlich gleichfalls in metallischer Legirung).

Bei der Ausführung der Arbeit werden 800 Ctr. eingeschmolzen, und wenn nach acht Stunden die rothglühende Masse halbflüssig ist, leitet man den Wasserstrom ein, indem man zugleich, um Explosionen zu vermeiden, einen Dampfstrahl über das Metall führt. Nach vier Stunden ist die Oxydation des Zinks vollendet.

4. Die Verarbeitung des oxydirten Theiles. Sein Gehalt an Zinkoxyd schwankt nach Schnabel zwischen 23 und 50 Proc. Auf Grund einer Reihe von Versuchen über die Fähigkeit des Sesqui- und Bicarbonats von Ammonium, Zinkoxyd zu lösen, ist das Verfahren, den oxydirten Theil von letzterem zu befreien, das folgende:

Liegende cylindrische Kessel aus Schmiedeeisen dienen zum Lösen und sind mit Rührwerken versehen und während des Processes geschlossen, damit kein Ammoniak entweiche. Sie fassen 20 bis 25 Ctr. Oxyde und die nöthige Menge heisser Ammoniumcarbonatlösung für 40 Proc. Zinkoxyd in jenen, und die Lösung ist in 12 Stunden beendigt. Die Flüssigkeit ist dabei durch einen Kupfergehalt blau gefärbt.

Durch eine Filtration unter Druck bei Luftabschluss gelingt es, die Lösung ohne Ammoniakverlust vom Ungelösten zu trennen. Man lässt die durch Bleioxyd trübe Flüssigkeit in einen Montejus treten, und drückt sie mittelst Wasserdampf durch eine Filterpresse in ein Füllgefäss, und wäscht das Feste in ähnlicher Weise aus. Um die im Cylinder gebliebenen Bleikörner und das dabei befindliche Bleioxyd vom Ammoniak vollständig zu befreien, werden sie in Apparaten besonderer Construction mit Wasserdampf von starker Spannung behandelt. Die Masse ist dann trocken und enthält 2,25 bis 2,75 Proc. Silber.

Aus der blauen Lösung fällt man das Kupfer durch Zink in Platten, wobei Wasserstoffgas sich entwickelt, und bringt die Zinklösung in Destillirgefässe, aufrecht stehende schmiedeeiserne, unten conische Cylinder, aus welchen die Dämpfe in den Dephlegmator treten, ein liegender Cylinder, der von Wasser von 55 bis 70° C. umgeben ist, und aus welchem die Gase (Kohlensäure und Ammoniak) in zwei Condensatoren gelangen, in denen Schlangenröhren kaltes Wasser durchfliessen lassen,

und die schliesslich mit Woulf'schen Flaschen in Verbindung stehen. Man destillirt mit Wasserdampf von 5 Atmosphären Spannung, und entfernt das abgeschiedene basische Zinkcarbonat, welches durch Glühen im Flammofen in Zinkweiss verwandelt wird. Den Verlust an Kohlensäure ersetzt man durch Brennen von Kalkstein. Ein Ammoniakverlust findet gar nicht statt.

5. Die Verarbeitung des silberhaltigen Bleies. Sie hat die metallischen Producte des Processes zum Gegenstande, von denen das silberhaltige Blei (3 bis 4 Proc. Silber) zum Abtreiben kommt, während das mit Oxyd gemengte vom Lösungsprocess (2,5 Proc. Silber) dem ersten im Herde eingetränkt wird. Dies geschieht bald nach dem Einschmelzen des Bleies, nach Entfernung des Abzugs, in allmäligem Zusatz und jedesmaligem Abziehen des Oxyds.

Das Blicksilber wird im Flammofen oxydirend feingebrannt.

Das aus dem Kupferschaume fallende Silber wird affinirt, das Gold in Königswasser gelöst und durch Eisenvitriol reducirt.

Der Abhandlung sind die ökonomischen Resultate des Processes, auch verglichen mit anderen Methoden, beigefügt.

Scheidung von Silber und Kupfer.

Der Saigerprocess.

Den historischen Ursprung dieses Processes kennt man nicht; Biringuccio giebt in seiner *Pirotechnia* (Venedig 1540) eine Beschreibung von ihm, ebenso Agricola in seinem Buche *De re metallica* (1555). Eine ausführliche Schilderung finden wir dann bei Schlüter (Gründlicher Unterricht von Hüttenwerken, 1738).

Wo dieser theoretisch höchst interessante Process früher bestand, wie z. B. im Mansfeldischen (die Saigerhütte bei Hettstädt) oder bei Neustadt a. d. Dosse, da hat er längst aufgehört, weil man bessere Methoden, die Extraction, gefunden hat. Ueberhaupt dürfte er in Europa wohl verschwunden sein und sich (wie Percy anführt) nur noch auf Japan beschränken.

Es ist aus diesem Grunde nicht erforderlich, den Saigerprocess in vorliegendem Buche in seinen Details zu schildern. Die deutsche hüttenmännische Literatur besitzt in den Werken von Karsten u. A. vollständige Hülfsmittel für das Studium, und Karsten hat insbesondere die wissenschaftliche Grundlage in einer besonderen Arbeit erörtert[1]), so dass wir uns auf einen Ueberblick beschränken dürfen.

Der Saigerprocess trennt das Silber vom Kupfer durch Blei. Es

[1]) Ueber den Saigerhüttenprocess. Gelesen in der Berl. Akad. d. Wiss. d. 19. Februar 1824. A. d. Abhandlungen von 1824.

bildet sich silberhaltiges Blei, welches dann abgetrieben wird. Wenn das Blei sämmtliches Silber dem Kupfer entzöge und wenn das silberhaltige Blei bei einer Temperatur flüssig wäre, bei welcher das Kupfer nicht schmilzt, wenn endlich mit dem Kupfer sich kein Blei legirte, so würde der Saigerprocess ganz vortrefflich sein. Aber leider trifft keine jener Bedingungen zu; nicht alles Silber wird dem Kupfer entzogen, auch nicht durch ein Uebermaass von Blei; das silberhaltige Blei nimmt beim Schmelzen Kupfer auf, ja ein Theil fliesst nicht ohne Anwendung stärkerer Hitze aus, bei welcher auch das Kupfer schmelzen würde; endlich das Kupfer wird bleihaltig und dadurch für viele Anwendungen unbrauchbar.

Der Saigerprocess besteht aus drei Arbeiten: dem Frischen, dem Saigern und dem Darren. Jede derselben liefert neben dem Hauptproduct noch Nebenproducte, Dörner oder Krätzen, deren Verarbeitung die Arbeiten complicirt, kostspielig macht und Verluste hervorruft.

Das Frischen. So heisst das Zusammenschmelzen des zu entsilbernden Kupfers mit Blei, was in einem Krummofen geschieht. Man giesst die Frischstücke in Scheiben. Einer alten Erfahrung gemäss erfolgt die Saigerung am vollkommensten, wenn Kupfer und Blei in dem Verhältniss von 3 : 10 bis 3 : 11 Thln. stehen, dass bei mehr Blei die Frischstücke zu leichtflüssig sind, bei weniger Blei die Entsilberung unvollständiger bleibt.

Eine Legirung aus je 1 At. beider Metalle, Cu Pb, würde sie in dem Verhältniss 3 : 9,8 enthalten. Die Erfahrung hat also das einfache Atomverhältniss so zu sagen anticipirt.

Eine solche Legirung zeigt nach raschem Erkalten, wie dies im Grossen durch Begiessen mit Wasser befördert wird, eine homogene Beschaffenheit. Bei langsamer Abkühlung und Luftzutritt bedeckt sich die Oberfläche mit einer Schicht von Bleioxyd und Kupferoxydul, und in bedeckten Tiegeln scheint eine Trennung in eine untere bleireichere weiche und eine obere kupferreichere und härtere zu erfolgen, doch fehlt es hierüber an Versuchen.

Das Saigern. Wird die Legirung einer Hitze ausgesetzt, bei welcher sie nicht schmilzt, so tritt jene Trennung (wenigstens bis zu einem gewissen Punkte) ein. Erkaltet sie langsam, so bleibt sie auf der Bruchfläche homogen; wird sie aber rasch abgekühlt, z. B. in Wasser abgelöscht, so erscheinen auf der Bruchfläche graue und rothe Stellen.

Im Saigerprocess wurden die Frischstücke auf dem Saigerherd, von glühenden Kohlen umgeben, gesaigert. Es floss kupfer- und silberhaltiges Blei, Werke, ab, und es blieben Kienstöcke zurück.

Karsten hat in den Werken einer und derselben Arbeit den Kupfergehalt in sieben auf einander folgenden Proben zu 2,2 bis 2,8 Proc. bestimmt, wobei auch ihr Silbergehalt nahezu constant blieb.

Jene beiden Kupfergehalte entsprechen einem Verhältniss von 1 At. Kupfer gegen 13,5 und 10,7 At. Blei, im Mittel also dem von 1 : 12.

Der ziemlich gleichbleibende Kupfergehalt von Anfang bis zu Ende beweist jedenfalls, dass eine bestimmte Legirung unter diesen Umständen sich bildet (oder vielleicht von vornherein gebildet ist). Ihre vollständige Aussaigerung ist indessen nicht möglich, da die letzten Antheile erst bei einer Temperatur abfliessen würden, welche die ganze Masse in Fluss brächte.

Das Darren der Kienstöcke. Die Kienstöcke wurden im Darrofen bei Luftzutritt erhitzt. Nachdem anfangs noch eine gewisse Menge Werke ausgeflossen sind, folgt ein leichtflüssiges Gemisch von Bleioxyd und Kupferoxydul, Dörner oder Darrrost genannt.

Da die Frischstücke annähernd $CuPb$, die Werke $CuPb^{12}$ sind, so würden die Kienstöcke, falls die Werke durch die Saigerung vollständig entfernt werden könnten, $Cu^{12}Pb$ sein, d. h. 78,6 Kupfer und 21,4 Blei enthalten. Karsten fand in ihnen 67 bis 75,4 Proc. Kupfer. Werden sie glühend in Wasser abgelöscht, so treten bei einer gewissen Temperatur noch Werke aus, welche kaum kupferreicher sind als die früheren. Karsten nimmt an, dass in der Hitze beide Metalle eine homogene Legirung bilden, aus welcher beim allmäligen Abkühlen zwei verschiedene entstehen, von denen beim raschen Erkalten die kupferreiche erstarrt und in Folge ihrer Zusammenziehung die leichtflüssigere auspresst.

Der Zweck des Darrens ist also, die Kienstöcke so viel wie möglich vom Blei, mithin auch vom Silber, zu befreien. Die Dörner oder der Darrrost bestehen vorzugsweise aus Bleioxyd, gemengt mit variablen und im Laufe der Arbeit zunehmenden Mengen Kupferoxydul und ebenso veränderlichen Mengen Kieselsäure (Thonerde, Eisenoxyd), welche jene Oxyde aus dem Material des Darrofens aufgelöst haben und in Form von Silicaten enthalten. Karsten fand in acht Proben, die successiv bei derselben Arbeit genommen waren, 84 bis 77 Bleioxyd, 4 bis 7 Kupferoxydul, 10 bis 13 Kieselsäure.

Die gedarrten Kienstücke heissen Darrlinge; sie wurden glühend in Wasser geworfen, wodurch ihre oxydirte Kruste theilweise abspringt, während der Rest durch den Spitzhammer entfernt wird. Diese Massen heissen Pickschiefer, sie sind Bleioxyd, Kupferoxydul, auch Kupferoxyd, denen etwas Kupfer anhängt. Karsten fand in Proben 60 bis 70 Proc. Kupferoxyd.

Das Garmachen der Darrlinge. Leider sind diese kein reines Kupfer; sie enthalten noch viel Blei, nach Karsten 9,4 bis 17,3 Proc. Das Mittel = 15 Proc. würde $^1/_{20}$ der gesammten Bleimenge sein. Beim Garmachen im Herd oder Spleissofen liess sich, selbst bei starker Uebergare, nie ein bleifreies Kupfer erhalten, das Saigerkupfer hatte deshalb einen geringeren Werth und war für gewisse Zwecke nicht brauchbar.

Die angeführten Arbeiten, welche von den Frischstücken ihren Ausgang nehmen, nennt man das Frischsaigern. Indem man den Darrrost und andere ähnliche Abfälle über einem Krummofen reducirend verschmolz, lieferten sie Schmelzstücke (Dörnerstücke) und Schlacken.

Indem man jene saigerte, erhielt man Werkblei (Schmelzblei) und Krätz- oder Schmelzkienstücke, aus diesen durch Darren Krätzdarrlinge und zuletzt Krätzgarkupfer. Diese Reihe von Arbeiten heisst das Krätzschmelzen.

Die reichen Schlacken und sonstigen Abfälle der Arbeit wurden mit Zusatz von Eisen auf ein Metallgemisch unreinerer Art, Schlackenstücke, verschmolzen, die, gesaigert, gedarrt und gar gemacht, Schlackenblei und unreines Kupfer gaben. Das Ganze heisst das Schlackenschmelzen.

Die Schlacken dieser Arbeit pflegte man noch mehrfach zu verändern, um ihren Metallgehalt zu gewinnen.

Dieser kurze Ueberblick genügt, um zu zeigen, wie unvollkommen der Zweck, die Scheidung des Silbers vom Kupfer, durch das Saigern erreicht, und in welchem Grade das Kupfer durch den Bleigehalt im Werth vermindert wird.

Wie schon bemerkt, wird der Saigerprocess in Japan ausgeübt, und Percy giebt Beschreibung und Abbildungen nach den ihm von Godfrey und von Tookey mitgetheilten Zeichnungen und Notizen, betreffend die Werke von Kagoyama, Provinz Ugo; wo man Schwarzkupfer mit 0,114 Proc. Silber verarbeitet, aber ein durchaus anderes Verhältniss, nämlich 1 Thl. Blei gegen $5^1/_3$ Thle. Kupfer anwendet. Das Saigern geschieht hier in einem Gebläseofen, wodurch man Werkblei (0,65 Proc. Silber) und Kupferrückstände, beide in dem Verhältniss 1 : 6, erhält. Das Silber enthält 0,21 Proc. Gold und 0,45 Proc. Kupfer.

Von der weiteren Verarbeitung des bleihaltigen Kupfers ist nichts gesagt.

Im Jahre 1843 nahm Nevill ein Patent auf ein ähnliches modificirtes Verfahren der Saigerung. Nach Percy wurde es auf den Llanelly-Werken bei Swansea ausgeführt, später aber aufgegeben.

Percy fügt theoretische Bemerkungen über den Saigerprocess hinzu, die im Wesentlichen folgenden Inhalt haben.

Angenommen, es finde zwischen Blei und Kupfer keine chemische oder lösende Wirkung statt, und die geschmolzene Masse sei lediglich ein Gemenge, so wird sie auch nach dem Erstarren ein solches sein. Erhitzt man sie dann bis zum Schmelzpunkt des Bleies oder darüber, aber nicht bis zu dem des Kupfers, so wird das Blei theilweise flüssig, und selbst wenn das Verhältniss beider Metalle das erfahrungsmässig günstigste ist, wird viel Blei im Kupfer bleiben, ein Resultat, welches sich voraussehen lässt, wenn keine chemische oder lösende Thätigkeit zwischen beiden Metallen angenommen wird. Allein eine solche findet bei gewissen Temperaturen statt, und deswegen entsteht die Frage, ob diese Thätigkeit die obigen Betrachtungen über die Schmelzung einer Masse aus Blei und Kupfer beeinflusst, und wenn dies der Fall, bis zu welchem Grade.

Aus den Erscheinungen beim Saigern darf man schliessen, dass geschmolzenes Blei fähig ist, eine gewisse Menge Kupfer zu binden oder

aufzulösen und dass diese Menge mit der Temperatur zunimmt; dass ferner bei langsamer Abkühlung fast alles Kupfer sich aussondert und an die Oberfläche steigt. Aber ob das Kupfer im flüssigen Blei in Lösung oder in Verbindung, oder beides sei, bleibt zu entscheiden.

Dass das Kupfer in dem flüssigen Brei bloss mechanisch suspendirt sei, scheint unverträglich mit den Thatsachen, z. B. dem constanten Kupfergehalt in den Werken, der wachsenden Menge bei steigender Temperatur des flüssigen Bleies (Reich, Dick); in der Erfahrung, dass wenn ein dünnes Kupferblech in nur eben geschmolzenes Blei kurze Zeit getaucht wird, es theilweise aufgelöst und der Art angegriffen wird, dass man darin die Wirkung eines Lösungsmittels erblicken muss.

An die Veränderungen erinnernd, welche eine Bleikupferlegirung durch den Einfluss der Luft erfahren hatte [1]), in deren oxydirtem Theil Percy Krystalle von Kupfer beobachtet hatte, nimmt derselbe an, dass diese Krystalle ursprünglich vorhanden waren, und beschreibt folgende Versuche: Zu 1206,4 g geschmolzenen und im Tiegel zum Glühen erhitzten Bleies wurden 402 g Kupfer gesetzt, das Gemenge zum Weissglühen gebracht, mittelst Kohle umgerührt, wobei eine lebhafte Reaction eintrat, und einzelne Theile aus dem Tiegel geschleudert wurden. Nachdem letzterer bedeckt worden, liess man während 36 Stunden möglichst langsam abkühlen. Der Inhalt zeigte zwei Schichten, eine obere an der Oberfläche rothe, im Innern aber bleifarbige, die an der Luft jedoch sich röthete, und eine untere wie Blei aussehende, an der Aussenfläche krystallinisch und rothe Octaëder zeigend. Jene enthielt 68,86 Proc., diese 7,43 Proc. Kupfer. (Es waren also beide Metalle in dem Atomverhältniss Pb : Cu angewandt; die obere Schicht etwa $PbCu^7$, die untere Pb^4Cu.)

Die Ausscheidung von Kupfer [2]) in Krystallen aus der geschmolzenen Legirung bei langsamem Erkalten spricht für einen Zustand des Gelöstseins. Dass ein Körper aber auch in chemischer Verbindung mit einem anderen sich befinden könne, wenn dieser flüssig ist, beim Erkalten sich aber theilweise oder ganz ausscheidet, beweist der Phosphor, der von geschmolzenem Blei oder Silber aufgenommen, beim Erstarren aber grösstentheils wieder abgeschieden wird. Ebenso die Graphitbildung im Roheisen. Unzweifelhaft aber ist der vorgängige Zustand chemischer Verbindung bei dem blauen Stein der englischen Kupferarbeit, der aus Kupfer, Eisen und Schwefel besteht, jedoch nur so lange er flüssig ist. Stets enthält er in seiner festen Masse haar- und fadenförmige feine Kupferausscheidungen, deren Form beweist, dass sie nicht aus der geschmolzenen Masse sich ausgeschieden haben. Beim Umschmelzen verschwinden sie und es entsteht eine homogene Masse [3]).

---

[1]) Bd. 3, S. 53. [2]) Waren die rothen Krystalle Kupfer oder eine kupferreiche Legirung? Percy setzt ersteres voraus. [3]) Die Erscheinung ist bei Concentrations- und Dünnsteinen sehr bekannt.

Nach Percy lassen sich alle Erscheinungen an Kupferbleilegirungen einfach erklären, wenn man eine Lösung annimmt. Wenn die Frischstücke gesaigert werden, fliesst eine gewisse Menge Blei aus, und die Kienstöcke verlieren an Volum. Aber sie halten noch viel (etwa 25 Proc.) Blei zurück. Warum der Kupfergehalt der Werke so constant ist, folgt daraus, dass das Blei Kupfer löst, und da die Temperatur beim Saigern nahezu constant ist, so muss es auch der Kupfergehalt sein.

In Bezug auf die Extraction des Silbers beim Saigern ist das, was wir wissen, eine einfache Thatsache. Da aber mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass mehr oder weniger Kupfer sich aus dem Blei in krystallinischer Form abscheidet, so müssen wir schliessen, dass diese Krystalle frei von Silber sind, oder weniger als ursprünglich enthalten. Es ist wahr, dass bei den Versuchen, bei welchen schöne und deutliche Kupferkrystalle gefunden wurden, die Abkühlung sehr langsam stattfand. Aber dann können sie sich auch nur unvollkommner bei rascherer Abkühlung bilden.

Freilich ist die Analogie nicht immer ein sicherer Führer. Bei der Zinkentsilberung ist es dieses, was fest wird und das Silber dem flüssigen Blei entzieht.

Das Darren ist nur eine Fortsetzung des Saigerns, in Folge des Luftzutritts wird aber das Blei oxydirt. Auch hier entsprechen die Erscheinungen der Ansicht von einer Lösung.

Percy unterwirft Karsten's Theorie, welche von einer wirklichen Verbindung Cu Pb beim Saigerprocess ausgeht, einer Prüfung. Er schmolz ebenfalls beide Metalle zu gleichen Atomgewichten zusammen und goss die Legirung in kaltes Wasser. Sie erschien homogen, aber beim Reiben und Poliren wurde die Oberfläche kupferroth. Darin erblickt Percy einen Beweis, dass das Kupfer nicht chemisch verbunden, sondern nur in mechanischer Mischung mit dem Blei sich befinde. Er hat die Versuche Karsten's, durch rasche Abkühlung der glühend gemachten Legirung eine Trennung zu bewirken, nicht wiederholt; er fand schon nach kurzem Erhitzen der Legirung ihre Oberfläche aus rothen und grauen Theilchen bestehend. Constanz in der Zusammensetzung der Producte ist nach Percy nicht Folge chemischer Verbindung, sondern des Einflusses gleicher Temperaturen.

Entsilberung kupferhaltigen Bleies in Flintshire, Nordwales. Das Gemisch von Erzen oder Ofenproducten, welches Blei und Kupfer enthält, wird entweder in einem kleinen Schachtofen oder in dem Schmelzflammofen (*flowing furnace*) [1]) geschmolzen und in gewöhnlicher Art abgestochen. Bildet sich gleichzeitig Stein, so enthält dieser die Hauptmasse des Kupfers. Das Metall erscheint flüssig ganz homogen, bei sinkender Temperatur aber steigt eine Kupferlegirung in die Höhe, welche früher erstarrt und bei hinreichender Menge abgehoben wird.

---

[1]) S. Bd. 3, S. 173.

Beim Abkühlen grösserer Quantitäten des darunter befindlichen Bleies, nachdem dasselbe umgeschmolzen ist, bildet sich wiederum ein kupferreicher Schaum auf seiner Oberfläche, welcher gleichfalls abgenommen wird. Dann wird das Blei, welches sich nicht gut pattinsoniren lässt, zuvor in einem besonderen Ofen (*softening furnace*) behandelt (*improved*), um das Kupfer thunlichst zu entfernen. Ist aber Zink, selbst nur zu einigen Zehnteln eines Procents, vorhanden, so ist dies sehr hinderlich, weil dann beim Pattinsoniren das Silber, statt in den flüssig bleibenden Theil (*bottoms*), in den krystallisirenden geht.

Der Kupferschaum wird auf dem Herd eines Flammofens geschmolzen (*sweated*), nachdem man den Herd glühend gemacht und mit kleinen Kohlen überschüttet hat. Sind diese verkokt, so wirft man den Schaum darauf; es fliesst Blei ab und es bleibt ein kupferreicher Rückstand, welcher im Schmelzflammofen mit Stein oder steingebendem Material verarbeitet wird. Das Product verkauft man an Kupferschmelzer.

Ueber das Verhalten kupferhaltigen Bleies besitzen wir Untersuchungen von Reich[1]). Wenn bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, und der auf der Oberfläche schwimmende Abzug entfernt wird, so ist das Blei arm an Kupfer; je stärker man aber erhitzt hat, um so mehr Kupfer bleibt in dem Blei. Eine Probe Abzug, 5 Proc. Kupfer enthaltend, gab beim Umschmelzen im Tiegel auf der Oberfläche eine pulverige oxydreiche Masse mit 20 Proc. Kupfer, während der geschmolzene Theil nur 0,4 Proc. enthielt. Als Blei von 0,974 Proc. Kupfergehalt im Tiegel umgeschmolzen wurde, zeigte der Abzug 14,84 Proc. Es hängt also die Ausscheidung des Kupfers oder der kupferreichen Legirung von der Temperatur ab.

Scheidung von Silber und Kupfer durch Schwefelsäure.

Fast zu derselben Zeit, als D'Arcet die Scheidung des Goldes vom Silber durch Schwefelsäure, das Affiniren, vorschlug (1802), untersuchte C. F. Bucholz, ein bekannter deutscher Chemiker, das Verhalten von Silber und Kupfer zu der nämlichen Säure[2]), und Percy lenkt die Aufmerksamkeit auf die wenig beachtete Arbeit. Nachdem Bucholz das Verfahren beider Metalle und auch von Silbermünzen zur Schwefelsäure experimentell geprüft hatte, kam er zu dem Resultat, dass je concentrirter die Säure ist, um so schwächer ihre auflösende Wirkung auf Kupfer in der Siedhitze, dass eine bis zu einem gewisse Grade verdünnte Säure die Auflösung befördert, so dass es nur $^1/_{20}$ der Zeit und nur 3,6 Thle. Säure bedarf, um 1 Thl. Kupfer aufzulösen. Ferner, dass die

---

[1]) Jahrb. f. d. sächs. Berg- u. Hüttenmann, Freiberg 1860, 186. (J. f. pr. Chem. 78, 328.) S. auch Bd. 3, S. 51. [2]) Gehlens N. Journ. d. Chemie 1, 149 (1803).

concentrirte Säure etwas mehr als ihr eigenes Gewicht an Silber auflöst, und dass die Auflösung beider Metalle durch eine Säure von bestimmter Verdünnung (2 Thle. Säure gegen 1 Thl. Wasser) am besten erfolgt.

Da Bucholz das aufgelöste Silber durch Kupfer fällte, so ist das ganze Verfahren (für jene Zeit) nur dadurch neu, dass er Schwefelsäure statt Salpetersäure benutzt hat.

Kupferreiche (auch goldhaltige) Silberlegirungen hat man in granulirter Form in einem Flammofen geglüht, wobei ein Theil des Kupfers sich oxydirt. Sie wurden dann mit verdünnter Schwefelsäure von 15° B. gekocht, welche das Oxyd auflöst. Die rückständige, jetzt silberreichere Legirung wurde auf Sieben gewaschen; ein silberreicher Schlamm floss ab, während die gröberen Theile wieder geglüht und mit Säure behandelt wurden. Diese Operationen wiederholte man, bis man nur noch silberreichen Schlamm hatte, dessen Metall 85 bis 90 Proc. Silber enthielt, und der nun durch concentrirte Schwefelsäure affinirt wurde.

Dieses Verfahren ist, weil zeitraubend und mit Metallverlust verbunden, fast überall aufgegeben. Jetzt wird auch kupferreiches Silber sofort mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wobei man die Barren rothglühend macht und sie in eisernen Mörsern zerstösst, siebt und den Rest wiederholt so behandelt (Rössler).

Früher wurde kupferreiches (und goldhaltiges) Silber in Frankreich mit $^1/_{10}$ Salpeter geschmolzen, bevor man es in der beschriebenen Art der Scheidung durch Schwefelsäure unterwarf. Da in der bei jenem Schmelzen entstehenden Schlacke nach Berthier Silber und Silberoxyd enthalten ist, so benutzte man sie zu theilweiser Sättigung der sauren Lösung der schliesslich erhaltenen Sulfate, wobei der Gehalt an Kupferoxydul die Abscheidung fein zertheilten Kupfers veranlasst, welches wiederum eine Fällung von Silber bewirkt. Berthier schlug statt des Salpeters Kupfervitriol vor [1]).

Im Jahre 1824 nahm Serbat in Paris ein Patent auf die Scheidung silberärmeren Kupfers nach einem später veröffentlichten Verfahren [2]). Die Legirung wird in passender Weise in Pulverform gebracht, in einer eisernen Muffel, welche in einem Flammofen steht, zum dunklen Glühen erhitzt und mit 25 Proc. Schwefel versetzt. Nachdem die Bildung der Schwefelmetalle erfolgt ist, wird die Masse in Wasser geworfen und nach dem Erkalten unter Wasser fein gemahlen. Das feine Pulver gelangt wieder in eine grosse eiserne Muffel, und zwar zuvörderst in den mindest heissen Theil, wird fleissig umgerührt, und dann mit einer Mischung von 2 kg Salpetersäure und 12 kg Wasser auf 100 kg Legirung allmälig übergossen, wobei man die sauren Dämpfe in Bleikammern leitet. Der Inhalt der Muffeln wird langsam zum Rothglühen gebracht, etwa vier Stunden darin erhalten, und besteht nun der Hauptsache nach aus

---

[1]) Dumas, Traité de Chimie appliquée aux arts 4, 472. [2]) Ann. des Mines 13, 283 (1826).

metallischem Silber und Kupferoxyd. Er wird nach dem Erkalten in ein Bleigefäss gebracht, in welchem verdünnte Schwefelsäure zuvor durch Dampf erhitzt wurde. Das Silber bleibt zurück und die Lauge wird auf Kupfervitriol verarbeitet.

Berthier schlug folgende Methode vor[1]): Man verwandelt die Legirung in Schwefelmetalle, röstet diese in einem Flammofen, laugt aus und wiederholt das Rösten der Rückstände, wodurch das Silber sich in dem Rest concentrirt. Um die wiederholten Röstungen zu ersparen, ist es besser, das Erhitzen so zu leiten, dass vom Kupfersulfat möglichst wenig zersetzt wird, und dann mit Schwefelsäure zu kochen. Man erspart dadurch an Säure.

Percy führte im Jahre 1846 ähnliche Versuche in der Neusilberfabrik von Evans und Askin aus. Die Legirung wurde in Sulfurete verwandelt, in einem Flammofen gelinde geröstet und mit Kammersäure unter Einleiten von Dampf erhitzt. Man zog die Kupfervitriollösung durch einen Heber ab, dampfte sie im Bleikessel ein und brachte sie zum Krystallisiren. Einen Theil des Rückstandes behandelte man mit verdünnter Salpetersäure, fällte das Silber als Chlorid und reducirte dies durch Zink. Hierbei blieb ein goldreicher Rest. Den grösseren Theil des Rückstandes behandelte man mit concentrirter Schwefelsäure und löste das Ungelöste in Königswasser auf, um das Gold durch Eisenvitriol zu fällen.

Das Resultat war nicht befriedigend, da beim Rösten des feinen silberreichen Pulvers ein erheblicher Verlust stattfand.

Scheidung des Silbers (und Goldes) vom Kupfer auf Okerhütte am Harz. Die nachfolgende Mittheilung erhielt Percy 1871 von dem damaligen Hüttenmeister F. Ulrich (jetzt Professor an der polytechnischen Schule in Hannover) und fügte ihr den Inhalt einer Abhandlung von Bräuning hinzu[2]).

Das auf Oker gewonnene Kupfer ist bald reich, bald arm an Silber, jenes ist so unrein, dass seine Qualität dadurch sehr leidet und es schwer zu verwerthen ist; das letztere ist weit reiner. Beide Arten wurden als Schwarzkupfer lange Zeit für sich behandelt, und das erste wurde früher gesaigert. Seit 1858 ist ein Verfahren (das Vitriolisiren) eingeführt, wodurch man die edlen Metalle in Form von Sand oder Schlamm, das Kupfer als Vitriol gewinnt. Das silberarme (0,07 Proc.) Kupfer wird gar gemacht und als Rosettenkupfer verkauft.

Das granulirte Kupfer wird mit heisser verdünnter Schwefelsäure unter vollem Luftzutritt behandelt, wobei es sich oxydirt, ohne dass eine Spur schwefliger Säure sich entwickelt. Es geschieht dies in kleineren trichterartigen oder cylindrischen Kästen, aus denen die saure Flüssigkeit in lange Gerinne gelangt, wobei sie viel pulverigen Kupfervitriol

[1]) Ann. des Mines 11, 120 (1825). [2]) Ztschr. f. d. Pr. Berg- und Hüttenwesen 25, 163 (1877). Dingl. Journ. 228, 43.

und metallisches Silber absetzt. Von hier fliesst sie in ein Bassin, wird in ein anderes höher stehendes geführt und nach Zusatz frischer Säure wieder zum Auflösen von Kupfer benutzt. Den Absatz löst man in Wasser auf, die edlen Metalle bleiben zurück und die Lauge giebt krystallisirten Kupfervitriol.

Die kreisrunden Gefässe zum Auflösen des Kupfers haben einen Durchmesser von 0,75 m am Boden und 0,9 m am Rande, sind 1,5 m tief; ihr Boden ist flach und senkt sich nach vorn, wo eine rectanguläre 0,3 m weite und 0,15 m tiefe Oeffnung sich befindet. Sie sind von Holz, innen mit Blei ausgekleidet, welches 0,3 m über den Rand und 0,15 m über die vordere Oeffnung hervorragt, so dass es eine Rinne bildet. Solcher Gefässe stehen 10 dicht neben einander, jedoch so, dass in der Mitte ein Zwischenraum bleibt. Sie stehen etwa 0,6 m über dem Fussboden, auf einer mit Blei bedeckten Holzunterlage, welche eine Neigung nach vorn hat. Mit jeder der beiden Gefässreihen steht ein etwa 10 m langer Trog in Verbindung, der eine geringe Neigung hat und am niedrigsten Ende mit einem rechtwinkligen Bassin communicirt, gleichfalls von Holz und mit Blei ausgeschlagen; er ist in seiner ersten Hälfte 0,9 m weit und 0,23 m tief, in der anderen aber nur 0,6 m weit.

Ueber jeder Reihe von Auflösungsgefässen ist in der Höhe von etwa 2 m über ihnen ein Trog aus gleichem Material angebracht, der die Säure enthält, welche durch ein Bleirohr mittelst Dampf erhitzt wird. Ein bleierner Heber hängt über jedem Gefäss an einer Kette, durch welche seine Stellung regulirt wird; sein kürzerer Arm taucht in die Säure, während der längere in geringer Entfernung über dem Bleirand des Gefässes mündet, hier die Form eines umgekehrten Trichters hat und mit einer durchlöcherten Bleiplatte geschlossen ist, so dass die Säure gleichmässig abtropft, wobei ein Hahn den Zufluss regulirt.

Das zu entsilbernde Kupfer enthielt im Jahre 1871 0,1 bis 0,4 Proc. Silber, im Mittel 0,166 Proc. Es wird in einem Spleissofen in rohgares Kupfer verwandelt (um möglichst reinen Vitriol zu erhalten). Hierauf wird es in kaltem Wasser granulirt; dann wird eine etwa 0,15 m hohe Schicht von faustgrossen Kupferstücken auf den Boden der Gefässe gebracht, welche als Filter oder Sieb dient, denn darauf bringt man eine 1 m hohe Schicht granulirten Kupfers.

Das Säurereservoir enthält Schwefelsäure von 30° B., welche auf 87 bis 100° erhitzt wird. Man öffnet den Hahn, lässt Säure auf das Kupfer fliessen, bis es ganz benetzt ist, und schliesst ihn dann für einige Zeit. Beim Wiederöffnen des Hahns fliesst eine blaugrüne saure Flüssigkeit in den Trog. In dieser Weise wird weiter verfahren, bis das Kupfer aufgelöst ist.

In dem Troge kühlt sich die Flüssigkeit bei ihrem langsamen Durchfliessen bis zur Lufttemperatur ab, während sich der grösste Theil des Kupfersulfats mit dem feinzertheilten Silber niederschlägt. In jedem Gefäss werden täglich 50 bis 54 kg Kupfer aufgelöst.

Hat sich der Rohvitriol in etwa 0,075 m dicken Schichten abgelagert, so wird er mittelst kupferner Meissel abgelöst, auf bleierne Platten gebracht, welche in etwas geneigter Lage an die Tröge stossen, hier mit Wasser gewaschen und umkrystallisirt. Zu dem Ende löst man ihn in stark verdünnter Mutterlauge in bleiernen Pfannen bei 88°, bedeckt sie und lässt sie 12 Stunden ruhig stehen, damit die darin suspendirten Theilchen von Silber und von Verunreinigungen sich absetzen.

Gewöhnlich enthält die Vitriollauge auch etwas Silbervitriol; man fügt ihr deshalb Kupferhammerschlag hinzu, welcher in Folge seines Gehalts an Kupferoxydul in der sauren Flüssigkeit Kupfersulfat und metallisches Kupfer bildet, welches im feinzertheilten Zustande das Silber ausfällt. Das Absetzen wird dadurch befördert, dass die Pfanne am Boden etwas geneigt und mit einem Hahn versehen ist, durch welchen die Lauge in die Krystallisationsgefässe fliesst. Der bleibende Rest wird, mit Wasser verdünnt, in besonderen Gefässen zum Absetzen gebracht. Die gewaschenen Rückstände macht man mit 25 Proc. Bleiglätte zu einem steifen Teig an, den man zu Kugeln formt, die beim Schmelzen Werkblei mit 1,75 bis 2 Proc. Silber und Gold geben, von denen das letztere wenigstens 1 Proc. der Silbermenge beträgt.

Die erwähnten Krystallisationsgefässe aus Holz, mit Blei gefüttert, sind 3 m lang, 1,5 m breit und 1,2 m tief. Es hängen Bleistreifen in ihnen fast bis zum Boden, an denen sich die Kupfervitriolkrystalle ansetzen. Nach 12 bis 14 Tagen ist die Bildung derselben beendigt, die Mutterlauge wird entweder von Neuem zum Auflösen von Rohmaterial benutzt, oder, wenn sie sehr sauer ist, in das Reservoir für die Säure gebracht.

Im Jahre 1870 wurden in 350 Arbeitstagen 201 300 kg Kupfer in zehn Gefässen aufgelöst, wozu 436 576 kg Schwefelsäure von 50° B. nöthig waren. Zum Lösen des Rohvitriols dienten vier Pfannen, zu deren jeder zwölf Krystallisationsgefässe gehörten. Es wurden 765 938,5 kg krystallisirten Kupfervitriols producirt. Die Verarbeitung der Rückstände war mit einem Bleiverlust von 8,4 Proc. verbunden, die Silberausbeute überstieg aber die im Kupfer angenommene Menge um 3,5 Proc. Nach Bräuning liefert 1 Ctr. (50 kg) granulirtes Kupfer 190 kg Vitriol mit einem Aufwand von 120 kg Säure von 50° B. und es werden bei sechs Auflösungsgefässen, 2 Siedepfannen und 24 Krystallisationsgefässen in 24 Stunden 25 bis 30 Ctr. Vitriol gewonnen.

Der wissenschaftlich interessanteste Punkt dieser Scheidung von Silber und Kupfer ist unstreitig die Eigenschaft des granulirten Kupfers, sich bei Luftzutritt in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen, ohne dass schweflige Säure frei wird, wie dies bei Anwendung concentrirter Säure bekanntlich der Fall ist. Manchem mag die Thatsache neu sein; dies ist sie aber nicht; sie ist schon länger als 50 Jahre bekannt, vielleicht aber wenig beachtet worden. Im Jahre 1828 publicirte J. Bérard eine Abhandlung: Ueber ein Mittel, Metalle in Säuren aufzulösen und

über die Fabrikation einiger Metallsalze [1]), in welcher er die Darstellung von Kupfervitriol in seiner Fabrik in Montpellier folgendermaassen beschreibt:

Man lässt sehr verdünnte Schwefelsäure und Luft hinter einander auf Kupfer wirken. Zu dem Ende füllt man vier oder fünf oder mehr Bleikasten mit Kupferspänen (von alten Schiffsbeschlägen, von der Grünspanfabrikation etc.), häuft sie locker auf einander und befeuchtet sie mit Schwefelsäure von 15 bis 20° B. Nachdem sie einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, füllt man den ersten Kasten mit derselben Säure, lässt sie einige Stunden darin stehen, bringt sie in den zweiten, nach einigen Stunden in den dritten u. s. w., bis sie durch ihre Dichte zeigt, dass sie mit Kupfer ganz oder fast gesättigt ist. Alsdann verfährt man mit einer neuen Quantität Säure ebenso. Während also die saure Flüssigkeit in einem der Kasten steht, ist das mit Säure benetzte Kupfer in dem anderen der Luft ausgesetzt.

Bei Anwendung passend verdünnter Säure kann man auf diese Art eine fast ganz neutrale Kupferlösung erhalten.

Bérard hat das Princip auch auf die Fabrikation des Bleizuckers und Zinnsalzes angewandt.

Der Vorgang ist offenbar der, dass der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff der Säure verbindet:

$$Cu : H^2SO^4 : O = CuSO^4, H^2O.$$

Scheidung von Silber und Kupfer durch Elektrolyse.

Elkington nahm hierauf im Jahre 1865 ein Patent und 1870 ein zweites, dessen Inhalt im Wesentlichen das Folgende ist.

Erze, welche so arm an Silber sind, dass sie die Kosten der gewöhnlichen Methode nicht tragen, können mit Vortheil durch das neue Verfahren zugute gemacht werden.

Sie werden auf Rohstein verschmolzen, aus welchem man Schwarzkupfer darstellt. Dies wird in Platten gegossen. Auf einem Holzboden stehen Tröge, in welche man Thonkrüge stellt, 0,45 m im Durchmesser, 0,86 m tief. Sie sind mit drei Oeffnungen versehen, eine am Boden, mit einem Holzpflock verschlossen, eine seitliche 0,1 m über dem Boden und eine dritte 0,1 m unter dem Rande und jener gegenüber. Jeder Krug steht mit dem nächsten durch ein Bleirohr in Verbindung, dessen eine Endigung in das obere Loch, die andere in das untere passt. Die Krüge werden mit gesättigter Kupfervitriollösung gefüllt, welche sich in einem Bassin befindet. Alle 24 Stunden lässt man sie im Verlauf der Arbeit durch die Krüge fliessen; sie gelangt in ein Reservoir, aus welchem sie in die obersten Krüge zurückgepumpt wird. In jeden Krug hängt man

---

[1]) Aus den *Ann. de l'industrie franc. et étr.* 1, 78 in Poggend. Ann. 14, 285.

sechs Kupferplatten. Dann werden die Endplatten des ganzen Systems mit einer oder mehreren elektromagnetischen Maschinen verbunden, und bei Anwendung von drei, die 2500 Drehungen in der Minute machen, lassen sich bei 100 Krügen in 24 Stunden 2 bis 2,5 kg Kupfer in jedem Krug niederschlagen. Sind die Kupferplatten so weit reducirt, dass sie nicht ferner gebraucht werden können, so werden sie abgespült, eingeschmolzen und wieder in ihre frühere Form gegossen. Die Vitriollösung lässt sich lange Zeit benutzen, bis sie allzureich an Eisenvitriol wird. Silber und andere Metalle sinken zu Boden; man sammelt sie und scheidet das Silber aus ihnen durch ein geeignetes Verfahren.

Nach einer Mittheilung des Patentträgers (1878) ist der Process von ihm seit 1869 in beschränktem Maassstabe betrieben worden und hat wöchentlich 6 Tonnen (6093 kg) Kupfer geliefert, welches besonders für Telegraphendrähte Anwendung fand.

Der Process selbst ist allerdings nicht neu, denn schon vor 30 Jahren hat der Herzog Max von Leuchtenberg die Zersetzung des Kupfervitriols durch den elektrischen Strom untersucht[1]) und in den Rückständen unter anderen Gold und Silber nachgewiesen.

Scheidung von Gold und Silber.

Scheidung durch Schwefel.

Dieses Verfahren gründet sich auf die bekannte Thatsache, dass Gold durch Erhitzen mit Schwefel keine Veränderung erfährt. Bei geringem Goldgehalt darf aber nur ein Theil des Silbers in Schwefelsilber verwandelt werden, weil sonst Gold, da es in der Masse fein vertheilt ist, verloren ginge; das Gold concentrirt sich dann in dem Rest des Silbers. Percy hält es ausserdem für möglich, dass bei Gegenwart anderer Metalle sich eine gewisse Menge Schwefelgold bilden könne, welche der Zersetzung durch Erhitzen entgeht. Er röstete ein gold- und silberhaltiges Erz, welches viel Blende, Bleiglanz, Eisen- und etwas Kupferkies enthielt; unterschwefligsaures Natron zog eine merkliche Menge Gold aus, und doch konnte er keine Wirkung dieses Salzes auf Goldblech wahrnehmen, woraus er schloss, dass in dem gerösteten Erz Goldoxyd enthalten war, verbunden mit anderen Metalloxyden. Ob es sich nun hinsichtlich des Schwefelgoldes ähnlich verhält, muss durch Versuche entschieden werden.

Die Anwendung des Schwefels zur Goldscheidung wird schon von dem Mönch Roger im 11. Jahrhundert erwähnt. Schlüter beschrieb den Process, der den Zweck hatte, goldarmes Silber zu concentriren.

---

[1]) Bull. de St. Pétersb. VI u. VII. Liebig und Kopp, Jahresber. 1847 bis 1848, 1022.

Das Silber wird granulirt, noch nass mit 1/8 Schwefel gemengt, wobei man einen Theil des Silbers reservirt. Die Mischung wird im bedeckten Tiegel anfangs gelinde erhitzt, dann zum Schmelzen gebracht und nach einer Stunde mit einem Theil des reservirten Silbers gut durchgerührt (nicht mit Eisen). Später wird wieder etwas Silber hinzugefügt und dies noch einmal wiederholt. Schliesslich entleert man den Inhalt in einen Giessbuckel, oder besser in ein am Boden abgerundetes mörserähnliches Gefäss. Es finden sich nun zwei Schichten nach dem Erkalten, zu oberst das Plachmal oder Schwefelsilber, welches durch Meissel oder Hammer von der unteren, dem König oder Regulus, abspringt. Ergiebt sich das Plachmal als goldhaltig, so wird es mit Zusatz von Silber umgeschmolzen. Ist der Regulus noch nicht goldreich genug für die Quartation, so wird er nochmals mit Schwefel behandelt. Er wird granulirt, mit Blei auf der Capelle abgetrieben und das Metallgemisch mit Salpetersäure geschieden [1]).

Um das Silber aus dem Plachmal zu gewinnen, wird es auf einem Test aus Ziegelmehl und Glaspulver gebrannt.

Das Verfahren fand im vorigen Jahrhundert in der Petersburger Münze Anwendung, und führte zuletzt bloss zu einem Verlust von 0,16 Proc. der edlen Metalle.

Scheidung durch Schwefel und Bleiglätte.

Pfannenschmied'scher Process.

Sie war früher, bevor das Affiniren eingeführt war, auf der Okerhütte am Harz im Gebrauch, und Jordan hat sie beschrieben [2]).

Das dortige Blicksilber aus den Erzen des Rammelsberges enthält 0,26 Proc. Gold (Kerl) oder 0,26 bis 1,38 Proc. (Lampadius). Es wird granulirt, noch feucht mit 1/8 Schwefelpulver gemengt und in einen im Ofen stehenden Graphittiegel eingetragen. Man erhitzt langsam, zuletzt zum Schmelzen. Dann streut man von Zeit zu Zeit Bleiglätte darauf. Schwefelsilber wird durch Bleioxyd zersetzt (S. 9); es bildet sich Schwefelblei und Silber wird frei, welches das feinzertheilte Gold aufnimmt und am Boden des Tiegels den König oder Regulus bildet. Hierbei wird aber auch etwas Blei reducirt und geht in den Regulus über. Die Menge der Bleiglätte ist etwa 1/16 oder etwas mehr vom Gewicht des Silbers. Sehr wichtig ist die richtige Temperatur, denn wenn dieselbe zu niedrig, die Masse nicht flüssig genug ist, bleibt die Schei-

---

[1]) Das Abtreiben mit Blei ist wohl durch beigemengte Theilchen von Plachmal bedingt. [2]) J. f. pr. Chem. 974 (1836). Schon 1805 hatte Lampadius denselben Gegenstand im zweiten Bande seiner allgemeinen Hüttenkunde veröffentlicht.

dung unvollkommen, das Gold geht nicht vollständig in den Regulus; ist sie zu hoch, so setzt sich das Silber zu schnell ab und nimmt gleichfalls das Gold nicht vollständig in sich auf. Man lässt den Tiegel im Ofen erkalten, schlägt den Inhalt heraus und trennt den Regulus vom Plachmal, welches aussen fadenförmige Silbertheilchen zeigt (vergl. S. 7).

Das Plachmal wird, um es vom Gold zu befreien, noch vier bis fünf Mal mit etwas Bleiglätte umgeschmolzen, wodurch man goldhaltige Könige gewinnt, die etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Silbers betragen, und die man mit Schwefel und Bleiglätte so oft umschmilzt, bis man schliesslich eine bleihaltige Legirung erhält, die nach dem Cupelliren der Scheidung durch die Quart unterliegt. Alles Plachmal wird in Graphittiegeln mit $^1/_4$ Eisen geschmolzen. Die Producte sind Werkblei und ein silberhaltiger Stein, welcher in einem Flammofen geröstet und in einem Tiegel mit 20 Proc. Eisen geschmolzen wird, worauf man allmälig 30 Proc. Glätte zusetzt. Neben Werkblei resultirt ein zweiter Stein, den man nebst Tiegelbruchstücken in einem Tiegel unter Zusatz von Eisen und Bleiglätte schmilzt, um ihn zu entsilbern (das Krätzschmelzen). Endlich werden die Rückstände über einem Krummofen verschmolzen (das Krätzfrischen), und liefern Werkblei, Stein und Schlacken, von denen jener nach dem Rösten zur nächsten Krätzarbeit kommt.

Dieser langwierige und mit Recht jetzt aufgegebene Process war früher auch zu Kremnitz in Ungarn üblich. S. auch Hagemann: Berichte d. naturw. Vereins des Harzes 1840 bis 1841.

Scheidung durch Schwefel und Eisen.

Anstatt dem flüssigen Schwefelsilber, welches feinzertheiltes Gold (oder Goldsilber) enthält, durch Silber die Goldtheilchen zu entziehen, kann man sich auch des Eisens bedienen. Man setzt soviel von ihm hinzu, dass die aus seiner zersetzenden Wirkung auf das Schwefelsilber freiwerdende Menge Silber genügt, um das Gold zu sammeln und in den Regulus zu führen. Die Zersetzung des Plachmals erfolgt durch Schmelzen mit Eisen und späteren Zusatz von Bleiglätte.

Auch dieses Verfahren hat lediglich ein historisches Interesse.

Scheidung durch Schwefel und Kupfer.

Im 16. Jahrhundert bediente man sich in der Münze zu Delhi in Hindostan dieses Verfahrens, um goldhaltiges Silber zu scheiden. Man schmolz die Legirung drei Mal mit Kupfer und drei Mal mit Schwefel; dadurch scheidet sich das Gold ab. Das silberhaltige Kupfer wurde mit Blei legirt.

Auch Perez de Vargas und Alonzo Barba haben diese Scheidungsmethode beschrieben. Schon im Jahre 1701 schlug Homberg vor, Silber von Kupfer durch Eisen und Schwefel zu trennen.

Percy hat diese Dinge ausführlicher behandelt, welche für uns nur ein historisches Interesse darbieten.

Scheidung durch Schwefelantimon.

Scheidung durch Guss und Fluss.

Dieser Methode bediente man sich früher bei goldreichem Silber von mindestens 50 Proc. Gold, um dieses rein zu erhalten. Sie gründet sich darauf, dass Schwefelantimon und Silber sich zu Schwefelsilber und Antimon umsetzen, und dass das Gold sich mit dem Antimon legirt:

$$Sb^2S^3 : 6\,Ag = 3\,Ag^2S;\ 2\,Sb.$$

Allein man bedarf in der Praxis weit mehr Schwefelantimon, als die Theorie verlangt.

Schwefelantimon zersetzt sich auch mit Kupfer und anderen Metallen, doch erfordert die Goldscheidung in jedem Falle, dass die Masse geschmolzen sei. Ist das Gold platinhaltig, so bleibt es dies.

Es ist ein sehr altes, früher viel gebrauchtes Verfahren, und daher in älteren Schriften vielfach beschrieben, namentlich von Schlüter (1738). Da auch neuere Schriften (Karsten's Metallurgie) seiner gedenken, so wollen wir bloss die in der Dresdener Münze bis 1846 hiernach durchgeführte Scheidung von 64procentigem Gold etwas näher beschreiben.

Das Metall wurde in einem Windofen im hessischen Tiegel mit der dreifachen Menge Schwefelantimon geschmolzen und beim Erscheinen von Dämpfen in einen anderen entleert, den man, um die Sonderung zu begünstigen, bis zum Erstarren des Inhalts beklopfte. Am Boden fand sich der Regulus (Gold und Antimon), darüber das Plachmal (wesentlich Schwefelsilber): der erstere wurde mit dem doppelten und dann nochmals mit dem gleichen Gewicht Schwefelantimon behandelt. Das Plachmal schmolz man drei bis vier Mal um, und gewann dabei silberhaltige Reguli, welche durch wiederholtes Schmelzen mit Schwefelantimon schliesslich ein Gold von 99,3 Proc. lieferten.

Um die etwa 40 Proc. Antimon enthaltende Legirung zu zerlegen, wurde sie in einem mit Borax überzogenen Tiegel eingeschmolzen und einem Gebläse ausgesetzt, wobei das Antimon als antimonige Säure verdampft. Schliesslich erstarrt das Gold und wird mit Borax und Salpeter in Fluss gebracht.

Das Plachmal schmolz man mit Blei und Eisen zusammen und erhielt Werkblei, während der Stein nebst Münzgekrätz für sich zugute

gemacht wurde. Das durch Abtreiben gewonnene goldhaltige Silber schied man durch Quartation und schlug es durch Kupfer nieder, worauf es mit Sodazusatz eingeschmolzen wurde.

Scheidung durch Salpeter.

Auch dieses Verfahren zur Scheidung von silberhaltigem Gold war in früheren Zeiten in Delhi üblich. Die Legirung wurde in Form von Platten mit einer Mischung aus Salpeter und Ziegelmehl umgeben, und, in Kuhdünger gehüllt, erhitzt. Nach oftmaliger Behandlung in dieser Art war das Gold hinreichend fein. Die bei dem Brennen sich bildende silberhaltige Masse wurde mit Quecksilber behandelt, welches noch Gold auszog, dann mit Herd vom Abtreiben angemacht, zu Ballen geformt, diese geschmolzen, und die metallische Masse auf einem Herd von Holzasche cupellirt. Auch dieser Process wird von Agricola, Perez de Vargas u. A. erwähnt, besonders ausführlich von Lewis in einem Buche: *Commercium philosophico-technicum, London 1763*, wonach Percy einen detaillirten Auszug gegeben hat.

Bekanntlich werden Silbertiegel von schmelzendem Salpeter nicht angegriffen, so lange die Temperatur nicht bis zur Zersetzung des Salzes steigt, in welcher Form die sich entwickelnden sauren Dämpfe wohl das Silber angreifen können, daher der Inhalt beim Lösen in Wasser Silberoxyd hinterlässt, was auch Percy bestätigt. Derselbe glaubt, dass sich bei dem obenerwähnten Process salpetersaures Silber bilde, welches von dem porösen Thon eingesogen werde. Man könnte auch an die Wirkung beigemengten Chlornatriums in unreinem Salpeter und des Wasserdampfes denken, nach Abel wird jedoch durch Erhitzen eines Gemisches beider Salze in Wasserdampf kein Chlor frei.

Scheidung durch Kochsalz.

Cementation.

Die sogenannte Cementation bezweckt, Gold von geringeren Mengen Silbers oder anderer Metalle zu befreien. Sie war schon im Alterthume bekannt, und erscheint in den Schriften Geber's, vielleicht von arabischen Autoren entnommen, ist aber heut zu Tage, vielleicht mit Ausnahme einiger Punkte in Südamerika und Japan, ganz aufgegeben. Wegen ihres theoretischen Interesses darf sie jedoch hier nicht übergangen werden.

Wir haben gesehen (S. 11 u. f.), dass Chlorsilber sich bildet durch Einwirkung von Chlor oder Chlorwasserstoff auf Silber, sowie durch Erhitzen des letzteren mit Chlornatrium. Hierauf beruht die Cementation,

welche von **Albertus Magnus**, **Biringuccio** und **Agricola** ausführlich beschrieben ist. Im Jahre 1833 veröffentlichte **Boussingault**[1]) eine Abhandlung über die Cementation, wie er sie selbst in der Münze von Santa Fè de Bogota ausführen sah, und beschrieb eigene Versuche zur Aufklärung der Vorgänge bei diesem Process.

Die Scheidung (*el apartado*) hat zum Zweck, das natürliche Gold soweit von seinem Silbergehalt zu befreien, dass es zum Ausprägen der Goldmünzen geeignet ist. Das gediegene Gold Neu-Granadas enthält nämlich nach **Boussingault** und G. **Rose** folgende Procente Silber:

Bucaramanga	2,0	
Giron, S. Bartolomé	8,1	
El Llano, Vega de Supia	11,42	W.[2])
Malpaso, Mariquita	11,76	W.
Baja	11,85	W.
Rio Sucio, Mariquita	12,6	W.
Ojas Anchas, Antioquia	15,5	W.
Trinidad, S. Rosa de Osos. . . .	17,6	W.
El Llano	18,9	W.
Titiribi (kryst.) G. Rose	23,12	
Sebastiana, Marmato	25,6	
Titiribi	26,0 — 26,6	
Marmato	26,5	
S. Rosa de Osos	35,07	

Das letztere ist eine isomorphe Mischung Ag Au.

Es wird granulirt und in porösen Thontöpfen in ein Cementirpulver gebettet, welches aus 1 Thl. Kochsalz und 2 Thln. Ziegelmehl besteht. Man bringt zu unterst eine Lage desselben und dann abwechselnde 0,02 m dicke Lagen desselben und des Goldes und deckt eine Pulverschicht darüber. Jeder Topf kann 5 bis 7,5 kg Gold enthalten.

Die Töpfe stehen in einem cylindrischen Ofen von 2,75 m Höhe und 1,33 m Durchmesser auf einem 1 m über dem Boden befindlichen Rost. Das Brennmaterial wird durch eine Oeffnung am Boden eingeführt, während die Töpfe von oben in den offenen Feuerraum gebracht werden.

Man erhitzt sie 24 bis 36 Stunden, je nach der Menge des Silbers, zum lebhaften Glühen, rührt den Inhalt nach dem Erkalten mit Wasser an, scheidet die Goldkörner durch Waschen und giesst das Gold in Stangen. Es hat eine Feine von 87,5 bis 91,7 Proc.

Zu dem Cement setzt man, nachdem es mit Wasser zu einem dünnen Teig angerührt worden, $^1/_{10}$ Kochsalz und dann etwa 10 Mal so viel Quecksilber, als es Silber enthält. Diese Amalgamation geschieht in hölzernen Bottichen bei 14 bis 18° C. und dauert 4 bis 5 Tage. Das

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 54, 253. Pogg. Ann. 32, 99 (1834). [2]) Waschgold.

Amalgam wird ausgeglüht und liefert ein sehr reines, bloss einige Tausendtel Gold enthaltendes Silber.

Die Cementation verwandelt das Silber des Goldes in Chlorsilber. Boussingault konnte sich den Vorgang nicht genügend erklären, und stellte Versuche mit dem pulverigen Gold an, welches aus dem Schwefelkies von Marmato durch Waschen gewonnen wird und meist 26 Proc. Silber enthält. Als er dieses Gold in einem Cornwaller Tiegel zu cementiren suchte, gelang es nicht, den Silbergehalt zu vermindern, was auf die Vermuthung führte, der Zutritt der Luft sei nöthig, der bei den gewöhnlichen porösen Töpfen sich voraussetzen lässt.

Er brachte zunächst ein Silberblech in einem Porcellantiegel in Cementirpulver, setzte ihn in einen Kohlentiegel, und fand, dass das Silber keinen Gewichtsverlust durch das Glühen erlitten hatte. Als er ein eben solches Blech, aber in Cementirpulver gehüllt, in einer Capelle unter der Muffel glühte, verlor es über 60 Proc. und seine Oberfläche war stark angefressen, während das Pulver Chlorsilber enthielt.

Als Boussingault ein Silberblech, unter der Muffel mit Kochsalz bedeckt, glühte, verflüchtigte sich letzteres, aber das Blech wurde nicht verändert, woraus er schloss, dass die Gegenwart einer Erde zur Bildung von Chlorsilber nöthig sei. Diese Beobachtung kann nicht correct sein, weil wir aus den Versuchen H. Rose's das Gegentheil wissen, und weil Winkler und Plattner gezeigt haben, dass Blattsilber durch Kochsalz gänzlich in Chlorsilber verwandelt wird (S. 11).

Boussingault glühte Silberblech unter der Muffel in einem Gemenge von Kochsalz und Kieselsäure vier Stunden lang. Es hatte 38,5 Proc. verloren, war an der Oberfläche stark krystallinisch, an manchen Stellen grün gefärbt, das Cement schmeckte nicht salzig, war braun an den Berührungspunkten mit dem Silber und in eine glasige Masse verwandelt. In gleicher Art glühte er Silber mit Kochsalz und Thonerde; das Silber war verschwunden, das Cement schwach gesintert, krystallinisch, weiss, färbte sich aber am Lichte violett.

Kieselsäure wirkt in der Hitze nicht auf Chlornatrium im trocknen Zustande, bei Gegenwart von Wasserdampf aber tritt eine lebhafte Zersetzung ein, Chlorwasserstoff entwickelt sich und kieselsaures Natron wird gebildet (Gay-Lussac und Thénard). Bei den erwähnten Versuchen unter der Muffel und bei der Cementation im Grossen musste also der Wasserdampf eine Wirkung ausgeübt haben. Zu weiterem Beweise dessen brachte Boussingault ein von Cement umgebenes Silberblech in eine Porcellanröhre, erhitzte zum Glühen und leitete trockne Luft hindurch, wobei das Silber nicht verändert wurde.

Boussingault untersuchte sodann, ob die bei dem Process frei werdende Chlorwasserstoffsäure in der Hitze das Silber in Chlorid verwandle, was man damals im Allgemeinen leugnete. Ein directer Versuch mit dem getrockneten Gase lehrte die Zersetzung desselben und die Entwickelung von Wasserstoff, doch hörte jene auf, als die Oberfläche

des Silbers in Chlorsilber verwandelt war. Bei Zusatz von Thonerde ging der Process etwas weiter, bei Anwendung von Kochsalz und Thonerde verlief er ungehindert. Der Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs hatte keinen Einfluss.

Hiernach erklärt sich der Process der Cementation; das poröse Cementirpulver saugt das Chlorsilber ein, so dass der ganze Silbergehalt des Goldes extrahirt werden kann.

Versuche über das Verhalten von Silber und Gold zu Kochsalz existiren schon von D. Fausto d'Elhuyar in seiner Abhandlung über die Theorie der Amalgamation [1]). Er erhitzte Silber mit Kochsalz und Quarzpulver unter der Muffel und überzeugte sich, dass die salzsauren Dämpfe das Silber angreifen. Als er Blattsilber mit Quarz zerrieb und mit Chlorwasserstoffsäure kochte, löste sich Chlorsilber auf, welches durch Wasser gefällt wurde. Gemenge von Kochsalz mit Marmor, Thon, Schwerspath, Gips und Eisenoxyd gaben in der Hitze salzsaure Dämpfe.

Auch Percy bestätigt die Löslichkeit von Blattsilber in kochender Salzsäure von 1,167, ja schon in der Kälte findet eine solche statt. Kochsalz entwickelt beim Schmelzen in einem Tiegel saure Dämpfe. Ist die Tiegelsubstanz, wie gewöhnlich, eisenhaltig, so treten die bekannten Erscheinungen im Töpferofen ein, welche Mitscherlich zuerst beschrieb und welche die Bildung des vulcanischen Eisenglanzes erklären. Auch ein Gemisch von Salz und Gips liefert saure Dämpfe und eine alkalische Masse.

Percy vermuthet, dass bei der Cementation auch Chlor eine Rolle spielen könne, indem er daran erinnert, dass Oxland durch Einwirkung von glühenden Ziegelsteinen auf eine Mischung von Luft und Chlorwasserstoffgas Chlor erhielt und dass letzteres ebenso frei wird, wenn man eine Mischung von Kieselsäure und einem Chlorid in einem Luftstrom glüht.

Die bei Plinius (*Historia nat. XXXIII, cap. IV*) sich findenden Angaben, welche auf die Cementation zu beziehen sind, hat Percy zusammengestellt, welcher daran Notizen über Goldscheidung im Alterthum reiht, die Rossignol in einer besonderen Schrift [2]) gegeben hat. Wir erfahren bei dieser Gelegenheit, dass eine Probe von Goldschmuck, von Schliemann in einem Grabe zu Mycenä gefunden, nach Smith enthält:

Gold	73,11
Silber	23,37
Kupfer	2,22
Blei	0,35
Eisen	0,24
	99,29

[1]) Bergbaukunde, Leipzig 1790. [2]) Les métaux dans l'antiquité. Paris 1863.

Eine solche Legirung ist das Elektrum.

Eine japanesische Goldmünze (Obang), welche Percy untersuchte, besitzt oberflächlich die reine Goldfarbe, ist aber weiss und besteht aus 36,75 Proc. Gold und 63,25 Proc. Silber, mit etwas Kupfer. Durch Glühen wird sie aussen weiss, mit heisser verdünnter Schwefelsäure aber wieder goldfarbig.

Scheidung von Gold und Silber durch Salpetersäure.

Scheidung durch die Quart. Quartirung, Inquartation.

Wie es scheint, hat Geber die Eigenschaft der Salpetersäure, Silber aufzulösen, vielleicht also ihre Wirkung als „Scheidewasser" gekannt. Albertus Magnus sprach dies bestimmt aus, sowie dass schon vor 1433 die Säure zur Goldscheidung in Goslar benutzt worden sei. Ebenso beschreibt Paracelsus das Verfahren und die Fällung des Silbers durch Kupfer. Besonders in Venedig soll die Scheidung betrieben worden sein, daher Biringuccio in seinem 1540 dort erschienenen Buche sie genau beschreiben konnte. Agricola in seinem Werke *De re metallica* lehrt sie und Budaeus berichtet über ihre Einführung in Paris. Seit D'Arcet 1802 die Schwefelsäure zur Scheidung der beiden edlen Metalle oder das Affiniren anwenden lehrte, bedient man sich der Salpetersäure nur bei Arbeiten im kleineren Maassstabe. Dass sie 1875 für die Goldscheidung in der Münze von S. Francisco eingeführt wurde, hat darin seinen Grund, dass man dort aus localen Gründen keine Bleikammern anlegen konnte. Percy giebt eine Beschreibung des Verfahrens dort, die von dem Münzdirector Lindermann herrührt.

Nachdem die Zusammensetzung der Legirung festgestellt ist, wird sie auf das Verhältniss 1 Gold : 2 Silber gebracht. Geschmolzen, wird sie granulirt, die Granalien werden in Porcellangefässe gebracht (63,5 kg in jedes), welche in Trögen mit kochendem Wasser stehen, und mit der $1^1/_2$fachen Menge Salpetersäure von 38° B. beschickt werden. Die Auflösung erfolgt binnen fünf Stunden, dann fügt man Wasser hinzu und lässt absetzen. Mittelst zweier goldenen Heber zieht man die Silberlösung ab, wäscht das Gold und erhitzt es in einem eisernen Kessel mit Schwefelsäure von 60° B., wozu jedesmal 52 kg kommen, und zwar zwei Mal vier resp. drei Stunden, indem man im Ganzen auf 1 Thl. Gold 2 Thle. Säure rechnet. Die Schwefelsäure zieht einen Rückhalt an Silber aus und die saure Flüssigkeit wird abgezogen, worauf man das Gold in ein Holzgefäss mit doppeltem Boden bringt und es mit Wasser wäscht. Alsdann presst man es unter einer hydraulischen Presse zu Kuchen, trocknet diese in eisernen Pfannen in einem Ofen, schmilzt sie und giesst das Metall in Barren, deren Feingehalt 99,3 bis 99,8 ist.

Die Silberlösung wird in Holzbassins durch Salzlösung gefällt, wobei ein durch Dampfkraft bewegter Rührapparat im Gebrauch ist. Das Chlorsilber gelangt auf grosse Filter, deren jedes 250 kg fasst (d. h. in Holzgefässe, 0,5 m tief und von gleichem Durchmesser), und auf denen es 10 Stunden mit heissem Wasser gewaschen wird. Seine Reduction erfolgt in mit Blei ausgeschlagenen Gefässen durch Zink und Schwefelsäure. Man nimmt auf 3 Thle. Chlorsilber 1 Thl. Zink und $1^1/_2$ Thle. Säure von 60^0 B. und setzt nach erfolgter Reduction noch etwas der letzteren hinzu. Das Silberpulver wird auf kreisrunde, mit Blei belegte Filter gebracht, ausgewaschen, gepresst, getrocknet, geschmolzen und in Barren gegossen.

Handelt es sich um Doré-Silber, so wird dies in dünne Streifen gegossen, die in die Säure gebracht werden.

Die Goldscheidung durch Salpetersäure findet auch in der Fabrik von Johnson, Matthey & Co. zu Hatton Garden in London statt, worüber dieselben folgende Mittheilungen machten:

Das Gold darf keine anderen Metalle ausser Palladium, Kupfer und Blei, und beide letzteren nicht in grösserer Menge enthalten. Ist Zinn, Antimon oder Arsen vorhanden, so muss es zuvörderst mit Blei cupellirt oder mit oxydirenden Flussmitteln, wie Salpeter, geschmolzen werden. Dann wird es in einem Graphittiegel mit 3 Thln. Silber legirt. Ist Doré zu haben, so wählt man dieses statt reinen Silbers. Das granulirte Metall wird in weissen irdenen oder in Platingefässen aufgelöst. Erstere sind entweder cylindrisch oder nach oben verengt, und mit einem gut schliessenden Deckel versehen, durch welchen ein Rohr die sauren Dämpfe in einen Condensationsapparat führt, der auch die mit fortgerissenen Theile der Silberlösung aufnimmt. Was sich von ihnen nicht verdichtet, leitet man unter den Rost der Schmelzöfen und macht es dadurch unschädlich für die Umgebung.

Ein Platinkessel fasst etwa 41 Liter, wiegt 8,5 kg und kostet ungefähr 450 Pf. St. Der Deckel ist von Steinzeug und ebenso eingerichtet wie im ersten Fall. Jeder Kessel hat seine besondere Feuerung, die in Koke oder Leuchtgas besteht. Er wird mit 22,7 kg Granalien beschickt, welche dreimal mit Salpetersäure von 1,4, mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt, behandelt werden. Die erste Behandlung dauert vier Stunden, dadurch wird das meiste Silber aufgelöst; man zieht die Lösung ab und wiederholt das Erhitzen mit etwas weniger Säure drei Stunden, was nochmals mit frischer Säure zwei Stunden geschieht. Dieser letzte Auszug dient dann wieder zum Auflösen neuer Mengen Metalls.

Das abgesonderte Gold wird auf grosse irdene Trichter gebracht, deren Boden durchlöchert ist, dann mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet, geschmolzen und in Barren gegossen. Es ist 99,8 fein.

Mittelst 10 Kessel von der angeführten Grösse lassen sich 56,7 kg Gold in 12 Stunden raffiniren.

Die Silberlösung wird durch Kochsalz gefällt, mittelst Zink und Schwefelsäure reducirt und geschmolzen und enthält ebenfalls nur 0,2 Proc. fremde Körper.

Die Goldscheidung durch Salpetersäure heisst Quartirung oder Scheidung durch die Quart bekanntlich deswegen, weil nach alter Erfahrung immer etwas Silber beim Gold bleibt, wenn letzteres mehr als 25 Proc. in der Legirung ausmacht. Andererseits ist es beim Münzprobiren nöthig, dieses Verhältniss einzuhalten, d. h. das Probirgut erforderlichen Falles mit Silber zusammen zu schmelzen, weil bei wesentlich geringem Goldgehalt dieses Metall nicht in Form der angewandten Legirung, sondern pulverig zurückbleibt, also nicht ohne Weiteres auf die Wage gebracht werden kann.

Nach Pettenkofer ist die Trennung noch scharf, wenn auch bloss $1^3/_4$ Thle. Silber gegen 1 Thl. Gold vorhanden ist, aber das letztere fällt um so silberhaltiger aus, je mehr die Menge des Silbers jene Grenze übersteigt.

Die Scheidung durch Salpetersäure ist für das Probiren von Gold- und Silberlegirungen in Münzen unentbehrlich, allein die Details der Arbeit gehören der Probirkunst an, welche, auf bekannter wissenschaftlicher Basis ruhend, durch die Praxis erlernt wird und in der deutschen Literatur (Bodemann u. A.) gründlich vertreten ist.

Scheidung von Gold und Silber durch Schwefelsäure.

Das Affiniren.

Schon Kunkel soll sich dieser Methode bedient haben, wie Höfer in seiner Geschichte der Chemie anführt, was Hochstetter Godfrey jedoch leugnet. Scheffer übergab der schwedischen Akademie 1753 eine Abhandlung: Geschichte der Scheidung, worin er sagt, man könne starke Schwefelsäure zur Scheidung von Gold und Silber anwenden, sie sei aber theurer als Salpetersäure.

C. D'Arcet war der Erste, welcher das Verfahren im Grossen anwandte und 1802 in Paris eine Affiniranstalt errichtete. Es scheint, dass er als Assistent von Dizé, damals *Affineur national des mounaies*, zu Versuchen veranlasst worden war, den bei der Scheidung durch Salpetersäure im Gold bleibenden Silberrest durch Schwefelsäure zu entfernen. Seit 1829 wurde D'Arcet's Methode in der Londoner Münze eingeführt durch Mathison. Im Jahre 1851 gab die Münze diese Arbeiten auf und verpachtete sie an Sir Anthony Rothschild, in dessen Familie sie noch fortbesteht. Eine zweite grosse Affinerie wurde in Limehouse bei London von Henry Louis Raphael und eine dritte von Johnson, Matthey & Co. gegründet.

Das Affiniren ist jetzt in Europa und Amerika verbreitet, selbst in der neuen japanischen Münze zu Osaka findet man es.

In der ersten Zeit bediente man sich zum Auflösen gusseiserner Gefässe, später wandte man solche von Platin an. Und doch sind die ersteren jetzt wieder sehr allgemein im Gebrauch.

Die Beschreibung des Verfahrens rührt von Dr. Rössler in Frankfurt her, der zuletzt 1878 die betreffenden Mittheilungen an Percy machte.

Man hat zu unterscheiden das Affiniren von goldhaltigem Silber und von silberhaltigem Gold. Obwohl einfach in ihrer Grundlage — Silber wird von Schwefelsäure aufgelöst, Gold nicht — wird die Methode doch erschwert durch die Gegenwart fremder Metalle und das Verhalten der Salze derselben.

Was die Wirkung der Schwefelsäure auf Silber betrifft, so löst sich das reine Metall leicht in kochender Säure von 66° B. unter Entwickelung schwefliger Säure zu einer farblosen Flüssigkeit. Das entstandene Silbersulfat ist in der Siedhitze schon in $^1/_4$ seines Gewichts Schwefelsäure löslich. Der Process ist

$$2\,Ag : 2\,H^2SO^4 = Ag^2SO^4;\ SO^2,\ 2\,H^2O.$$

Oder 216 Thle. Silber erfordern der Theorie nach 196 Thle. Säure, wobei 36 Thle. Wasser gebildet werden. Aber im Grossen wendet man auf 1 Thl. Silber 2 bis $2^1/_2$ Thle. Säure an. Das schwefelsaure Silber scheidet sich schon aus, wenn das Sieden unterbrochen wird, ebenso, wenn die saure Lösung mit Wasser verdünnt wird. 1 Theil von ihm erfordert zur Lösung

180 Thle. kaltes Wasser,
88 „ kochendes Wasser,
180 „ kalte Schwefelsäure von 10° B.,
30 „ kochende Schwefelsäure von 10° B.,
20 „ „ „ „ 20° „
4 „ kalte Schwefelsäure von 66° B.,
0,25 Thle. kochende Schwefelsäure von 66° B.
35 Thle. saure Kupfersulfatlösung von 10° B.

Gold wird nicht angegriffen. Enthält die Säure jedoch Salpetersäure, so bildet sich Goldoxydul, welches beim Verdünnen der gelben Lösung sich abscheidet. Ist Goldchlorid neben Silbersulfat vorhanden, so bildet sich Goldoxyd. Da beide Oxyde bei fortgesetztem Kochen reducirt und gefällt werden, so entsteht kein Goldverlust, wenn auch die Schwefelsäure nicht frei von Salpetersäure oder Chlor ist.

Platin und Palladium. Platin bleibt ungelöst mit dem Golde zurück, während Palladium der Schwefelsäure nicht ganz widersteht; bei Gegenwart von viel Silber jedoch werden beide nicht angegriffen.

Kupfer löst sich vollständig auf. Für die Affinirung kupferreicher Legirungen bedarf es einer grösseren Menge Säure; man rechnet, wenn

Kupfer	:	Silber	
95	:	100	2 Thle. Säure,
90	:	100	2,5 „ „
75	:	100	3 „ „
60	:	100	3,5 „ „

Das Kupfersulfat löst sich nur wenig in kochender Schwefelsäure und wird beim Erkalten fast vollständig abgeschieden. Es setzt sich als weisses Anhydrid mit etwas Silbersulfat und dem Gold zu Boden. Oft sieht es aber in Folge von Beimengungen braun aus. Kupferreiche Legirungen lösen sich schwerer auf als silberreiche, weil das sich abscheidende Kupfersulfat den Angriff der Säure auf das Metall erschwert.

Blei. Es ist für sich durch die concentrirte Säure schwer in Sulfat zu verwandeln, weil es bei der Temperatur der Säure erweicht und zusammenbackt, jedoch wird es, mit Silber legirt, leichter umgewandelt. Bleisulfat ist wenig löslich in heisser, noch weniger in kalter Schwefelsäure, setzt sich daher mit weisser Farbe zu Boden; beim Verdünnen mit Wasser scheidet es sich ganz ab.

Zinn löst sich zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche durch Wasser getrübt wird. Zinnhaltige Goldlegirungen liefern einen purpurrothen Körper, welcher den Rückstand tief roth färbt; in solchem Falle ist die saure Lösung gleichwie das Gold zinnhaltig.

Zink wird schwer in Sulfat verwandelt; das Sulfat ist unlöslich in der Säure, bleibt daher im Absatz, aus dem es durch Wasser gelöst wird.

Eisen wird durch concentrirte Säure langsam angegriffen; in eisernen Kesseln entsteht immer etwas wasserfreies Oxydulsulfat, welches als unlöslich sich mit absetzt. Erfahrungsmässig werden eiserne Kessel viel weniger angegriffen, wenn die Legirung viel Kupfer enthält. Graues Gusseisen mehr als weisses, daher die Flüssigkeit in jenen mit Graphitblättchen erfüllt ist.

Alles Silber aus Erzen enthält Gold, das aus Bleiglanz am wenigsten. Das Affiniren erlaubt, einen Goldgehalt von 0,03 bis 0,05 im Silber mit Vortheil zu scheiden.

Affiniren goldhaltigen Silbers. Der Process zerfällt in folgende Theile:

1. Das Auflösen des Silbers in gusseisernen Kesseln.
2. Das Verdünnen der Lösung und Fällen des Silbers durch Kupfer.
3. Die Darstellung des Goldes aus den Rückständen.
4. Das Waschen, Pressen und Schmelzen des Silbers.
5. Darstellung von Kupfervitriol.

Das Auflösen des Silbers. Die Platingefässe sind jetzt fast überall durch eiserne ersetzt, und in kleineren Anlagen hat man solche

von Porcellan. Die eisernen werden freilich im Laufe der Zeit stark angegriffen und können nicht über zwei Jahre gebraucht werden.

Ein solcher gusseiserner Kessel zum Auflösen von 200 bis 250 kg Silber ist 0,9 m tief, 0,83 m weit bei 0,045 Wandstärke. Sein Deckel ist eine starke Bleiplatte, welche durch ein Holzkreuz getragen und durch einen eisernen Ring festgehalten wird, der an den Kessel festgeschraubt ist. Dieser Deckel besitzt zwei Oeffnungen, eine zum Eintragen des Metalls, der Säure, zum Einführen eines eisernen Spatels und zum Entleeren, die andere, in ein rechtwinkliges Rohr sich fortsetzende, für die schweflige Säure, welche in bleiernen Canälen die fortgerissene Schwefelsäure und Silbersulfattheilchen absetzt und durch eine gut ziehende Esse entweicht. In einzelnen Affinerien (Wien) sind Bleikammern angebracht, um die schweflige Säure wieder in Schwefelsäure zu verwandeln.

Die Charge eines Kessels schwankt von 100 bis 500 kg, je nach der Art des Verfahrens. In etwa fünf Stunden lassen sich 200 bis 250 kg granulirtes feines Silber auflösen, während die gleiche Menge eines solchen von 87 bis 90 Proc. oder von Barren 8 bis 10 Stunden erfordert. Zuerst bringt man die Hälfte der erforderlichen Säure hinein und erhitzt vorsichtig bis zum Kochen, wobei ein lebhaftes Aufschäumen stattfindet, wenn das Silber granulirt war, daher das Erhitzen sorgfältig regulirt werden muss; nöthigenfalls wird die allzu lebhafte Wirkung, um ein Uebersteigen zu verhüten, durch Zusatz kalter Säure gemässigt. Später muss mit einem eisernen Spatel umgerührt werden, um die Metalltheile von dem Absatz zu befreien, und dies dauert so lange, als man noch feste Theile fühlen kann. Während dieser Zeit wird der Rest der Säure allmälig nachgefüllt. Besonders bei kupferreichen Legirungen ist ein fortwährendes Umrühren nöthig.

Ist die Auflösung erfolgt, so lässt man das Ganze etwas abkühlen (gewöhnlich über Nacht). Es setzen sich nun mit dem Gold Sulfate von Silber, Blei und Eisen ab; die Flüssigkeit ist bei hochhaltigem Silber schwach grün, bei geringeren bräunlich gefärbt. Bisweilen bleibt sie milchig trübe, weil sich entweder durch zu starke Abkühlung Krystalle von Silbersulfat absondern, oder Eisenoxydulsulfat oder Bleisulfat darin suspendirt sind. Zur Klärung benutzt man hier und da einen Zusatz kalter Säure von 52° B. Kupferreiche Lösungen klären sich schneller und das wasserfreie Kupfersulfat setzt sich fest an den Boden. In einigen grossen englischen und französischen Affinerien zieht man die trübe Flüssigkeit durch einen Platinheber ab in ein grosses Bleigefäss, welches Wasser enthält, und erhitzt sie darin zum Kochen, um die Sulfate aufzulösen, worauf sie noch heiss, nachdem das Gold sich abgesetzt hat, von diesem abgezogen wird. Bei diesem Verfahren ist der Process ein continuirlicher und es werden grosse Mengen Silber in kleineren Kesseln aufgelöst, indem man 100 bis 150 kg mit der geringst möglichen Menge Säure behandelt, wozu wenige Stunden genügen. Der Inhalt gelangt

dann in ein grosses Gefäss, welches die gerade hinreichende Menge saurer Flüssigkeit zur Lösung des Silbersulfats enthält, und dann wird jeder Kessel sogleich wieder beschickt. Aus jenem Gefäss gelangt die Flüssigkeit nach dem Klären in ein gleiches tiefer stehendes, in welchem das Silber gefällt wird. Somit kann die Arbeit ununterbrochen fortgeführt werden.

Werden Legirungen mit weniger als 60 Proc. Silber verarbeitet, so lässt sich die Lösung nicht in der beschriebenen Art abziehen, weil die grosse Menge Kupfersulfat dies hindert. Dann ist das zuletzt angedeutete Verfahren das beste.

Die Fällung des Silbers. Die klare Silberlösung wird in das Fällgefäss gebracht, das aus Holz besteht, mit Blei ausgekleidet und viereckig ist. Es ist mit Röhren zum directen Einleiten von Dampf versehen. Es wird mit Wasser beschickt oder mit der sauren Flüssigkeit vom Waschen früherer Rückstände, dann lässt man die Silberlösung einfliessen und leitet Dampf ein bis zum Sieden und zur Lösung des abgeschiedenen Silbersulfats. Inzwischen werden kleine Kupferschnitzel eingeworfen, wobei die Fällung des Silbers durch Umrühren befördert wird. Bei richtiger Arbeit, und wenn die Flüssigkeit nicht dichter als 25 bis 28° B. ist, vollzieht sich die Fällung in $1^1/_2$ Stunden, und bei Anwendung von vier Gefässen, jedes 1 m hoch, 1 m weit und 1,5 m lang, können in dieser Zeit 200 kg Silber gefällt werden. 3 Thle. Silber erfordern 1 Thl. Kupfer (der Theorie nach 3,4 Silber). Zeigt die Flüssigkeit in einer Probe mit Kochsalz sich silberfrei, so bleibt sie zwei Stunden stehen und kommt dann in Bleigefässe.

Auch durch Eisenabfälle hat man das Silber aus der Lösung reducirt, indem man das Silbersulfat auskrystallisiren liess, die Krystalle von der sauren Flüssigkeit trennte, sie in Wasser vertheilte und Eisen hinein brachte, jedoch nur so viel, dass vorhandenes Kupfer nicht gleichfalls gefällt wurde. Das so erhaltene Silber soll feiner sein, als das durch Kupfer erhaltene, sowie auch noch andere Vorzüge dieser Methode eigen sind [1]).

Die Gewinnung des Goldes. Die Absätze, welche das Gold enthalten, bringt man in andere Gefässe (Staubgoldpfannen), die zuvor mit Wasser oder sauren Flüssigkeiten gefüllt sind. Sie gleichen denen zur Fällung für das Silber, stehen aber höher als diese, damit die Flüssigkeit in letztere abgelassen werden könne. Man bringt den Inhalt unter fortdauerndem Umrühren mittelst Dampf zum Kochen. Nach erfolgter Klärung lässt man die Flüssigkeit in ein Fällgefäss ab, und wiederholt das Auskochen, wenn es nöthig ist, bis nur noch wenig Silbersulfat dem Gold (Staubgold) beigemengt ist. Alsdann kocht man dieses Gemenge mit Wasser und Kupfer, welches das Silber reducirt, wäscht das silberhaltige Gold und schmilzt es mit Salpeter. War Blei in der Legirung, so wird das Blei-

---

[1]) Vgl. Rössler in Liebig's Ann. 180, 240 (1876).

sulfat vom Kupfer nicht reducirt. Schmilzt man das Gold, so bildet das Sulfat eine schlackige Decke, welche Metallkörner einschliesst und deshalb durch Umschmelzen mit Kohle zugute gemacht werden muss.

Selten ist es vortheilhaft, Feingold aus goldhaltigem Silber in einer einzigen Operation darzustellen; man concentrirt es lieber in einer geringen Menge Silber, welche dann mit anderem zu scheidendem Gold vereinigt wird. Doch findet man in einigen Anstalten, z. B. in München, die directe Scheidung von Feingold, allein dies ist nur der Fall bei Abwesenheit von Kupfer oder anderen Metallen und wenn es sich um die Darstellung ganz reinen Goldes handelt. Dann wird der Rückstand in conischen Töpfen von Gusseisen mehrfach mit Schwefelsäure ausgekocht, welche beim nächsten Scheiden wieder benutzt wird, und das Aufgelöste in flachere conische Porcellangefässe gebracht und mit kochendem Wasser so lange gewaschen, bis dieses frei von Silber ist. Auf solche Art lassen sich die Sulfate von Silber und Kupfer beseitigen.

Das Waschen und Schmelzen des Silbers. Das gefällte Silber, ein glanzloses graues Pulver, wird auf ein hölzernes mit durchlöcherter Bleiplatte überzogenes Sieb gebracht und mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis dieses nicht mehr auf Kupfer reagirt. Nach der Entfernung des Wassers mittelst einer hydraulischen Presse schmilzt man es in Tiegeln aus Eisen oder Graphit, bisweilen mit Zusatz von Salpeter, entweder in Thon- oder Graphittiegeln, die mit Thon ausgefüttert sind.

Tiegelscherben und Flugstaub vom Schmelzen werden gemahlen, gesiebt und auf Bleihütten der Beschickung beigefügt.

Die Fabrikation des Kupfervitriols. Die saure Lauge (25° bis 28° B.) dampft man in Pfannen bis zu 40 bis 42° B. ein und bringt sie in rectanguläre Krystallisirgefässe. Der rohe blaue Vitriol wird durch Umkrystallisiren gereinigt, die saure Mutterlauge bis 60° concentrirt, wobei sich das wasserfreie Sulfat, von Eisenoxyd braun gefärbt, abscheidet und als Mutterlauge eine durch organische Stoffe schwarz gefärbte Schwefelsäure bleibt, die man schliesslich bis auf 66° B. concentrirt und wieder anwendet. Die abgesetzten Sulfate liefern einen unreinen Kupfervitriol. Aus eisenreichen Mutterlaugen fällt man auch wohl das Kupfer durch Eisen.

Affiniren silberhaltigen Goldes. Hierher gehört gediegen Gold, Gold aus Abfällen und Gekrätz der Goldarbeiter. Ausser Gold, Silber und Kupfer enthalten solche Substanzen oft Blei und Zinn und auch Platin findet sich vor. Wenig Kupfer ist nicht hinderlich, in keinem Falle darf es aber mehr als 10 Proc. betragen, und will man Feingold darstellen, so dürfen nicht mehr als einige Tausendtel Blei oder Zinn vorhanden sein. In solchem Falle schmilzt man wohl das Metall mit Salpeter, hat aber wegen der Bildung von Bleioxyd und Kupferoxyd eine Zerstörung der Tiegel zu befürchten. Besser ist es, solche Massen

zusammen mit goldhaltigem Silber aufzulösen und zuletzt das Gold-Silber mit einem Flussmittel zu schmelzen.

Die Operationen sind:

1. Das Auflösen des Silbers und Auskochen des Goldes.
2. Das Waschen des ausgekochten Goldes.
3. Das Erhitzen desselben mit saurem schwefelsaurem Natron.
4. Das Schmelzen des Goldes.

Zum Auflösen dienen meist kleine Gusseisenkessel, 0,4 m tief, 0,35 m weit und im Metall 0,016 m stark, welche leicht von der Feuerung abgehoben werden können. Man löst in ihnen 15 kg granulirtes Gold mit dem 2- bis $2^1/_2$ fachen Gewicht Säure durch zweistündiges Kochen auf. Nach einigem Abkühlen schafft man den Inhalt in kleine Kupfergefässe und lässt absetzen. Entweder kommt er dann sofort in die Fällgefässe oder, wenn ein Affiniren von grösseren Mengen Silber gleichzeitig stattfindet, in die Silberlösung, weil er sich dann vollständiger absetzt. Das ungelöste Gold wird noch zwei Mal mit derselben Menge Säure wie vorher, jedes Mal eine Stunde gekocht, und diese Säure wird später beim Auflösen von Silber verwendet.

Um das Gold vom beigemengten Kupfersulfat zu befreien, wird es in Bleischüsseln mit heissem Wasser gewaschen, welches wegen mitgeführter feiner Goldtheilchen gesammelt wird. Sodann vermischt man das Gold mit 25 Proc. calcinirten Natronsulfats, und zwar 5 bis 7,5 kg in eisernen Töpfen, in die man auf 1 Thl. Salz 0,6 bis 0,65 Thle. concentrirte Schwefelsäure bringt. Das Gemisch wird unter Umrühren bis so weit erhitzt, dass der Säureüberschuss verflüchtigt ist. Nun wird dieselbe Menge Säure hinzugesetzt und soweit erhitzt, dass noch ein Theil Bisulfat übrig bleibt. Hierdurch wird der Rest des Silbers in Sulfat verwandelt, welches man durch Kochen mit Schwefelsäure und Wasser auszieht. Endlich wird das schwammige braunrothe Gold mit $^1/_{16}$ Salpeter in hessischen Tiegeln geschmolzen. Die dabei fallenden Schlacken, welche ausser Goldkörnern schwefelsaures Platinoxyd enthalten, werden für sich bearbeitet.

Resultate des Affinirens.

Die besten Resultate erhält man, wenn der Gold- und Kupfergehalt insgesammt nicht unter 18 und nicht über 25 Proc. beträgt. Der Process kann jedoch auch mit Vortheil ausgeführt werden, wenn die Menge des Silbers nur die doppelte des Goldes ist, doch muss dann das Kochen längere Zeit fortgesetzt werden. Wiewohl Legirungen, welche weniger als 18 Proc., selbst nicht mehr als 0,05 Proc. Gold enthalten, sich durch Schwefelsäure scheiden lassen, so ist doch die Trennung von Gold und Silber um so weniger vollständig, je mehr Silber vorhanden ist. Nach

Pettenkofer[1]) wird ein geringer Silbergehalt im Gold durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Alkali abgeschieden, und solches Gold hält nur einige Tausendtel Silber, gewöhnlich 1 bis 2 Zehntausendtel Platin zurück, welches die Ursache ist, dass mehr Silber im Gold bleibt. Wenn das Gold nach dem Erhitzen mit saurem Natronsulfat nicht mehr als 4 Tausendtel Silber und 2 Tausendtel Platin enthält, so lässt es sich durch Schmelzen mit Salpeter auf einen Feingehalt von 99,8 bis 99,9 bringen. Absolut reines Gold kann man aus unreinen Legirungen mit Sicherheit nur erhalten, wenn man das durch Kochen mit Schwefelsäure gewonnene in Königswasser auflöst, das Chlorsilber entfernt und das Gold durch Eisenvitriol fällt. Doch hat dies Verfahren nur an einzelnen Orten Eingang gefunden, obwohl es weder theurer noch langwieriger als die Behandlung mit saurem Natronsulfat ist.

In der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. wurden 1875 etwas mehr als 200 000 kg Silber beim Affiniren gewonnen[2]).

Goldscheidung zu Oker am Harz.

Die Erze des Rammelsberges bei Goslar, welche Blei, Kupfer, Silber, Zink und eine Reihe anderer, zum Theil seltener Elemente (Thallium, Selen) enthalten, und ein Gemenge von Bleiglanz, Eisen- und Kupferkies, Zinkblende etc. sind, liefern Silber, und zwar theils aus dem Werkblei vom Bleiglanz, theils aus dem Kupfer durch den S. 164 beschriebenen interessanten Process.

Dieses Silber, namentlich das letztere, ist goldhaltig. Nach der Mittheilung eines erfahrenen Beamten steckt dieser Goldgehalt in den Kiesen, nicht in der Blende. In den Jahren 1857 und 1858 ergab sich der Goldgehalt des Silbers der Unterharzer Hütten:

Frau-Marien-Saigerhütte	
a) aus Bleierzen . . .	= 0,3512 Proc.
b) aus Kupfererzen . .	= 0,1062 „
Frau-Sophienhütte	= 0,2557 „
Herzog-Juliushütte	= 0,2311 „

wobei zu bemerken ist, dass die Goldausbeute seit Einführung des beschriebenen Processes der Scheidung von Silber und Kupfer sehr gestiegen ist, denn im Jahre 1850 brachte man zu Oker 0,28 Proc. Gold (10 Mark $7^1/_4$ Loth) aus[3]). Im Jahre 1876 wurden 2534,595 kg Blicksilber affinirt und gaben 12,5 kg Gold, d. h. 0,493 Proc. Das Jahr vorher betrug die Goldproduction dort 10,12 kg.

---

[1]) Dingl. J. 104, 129. [2]) Rössler in Liebig's Ann. a. a. O. — Ueber die dortige Affiniranstalt vgl. auch Redtel in der Berg- u. Hütt. Ztg. 1847, 817. [3]) Kerl: Berg- u. Hütt. Ztg. 1853. Ferner: Ulrich: Ebend. 1860.

Wir wollen hier einschalten, dass die Oberharzer Blicksilber zu Lautenthal affinirt werden, und dass hier im Jahre 1876 11483,225 kg Silber 83,076 kg Feingold gaben, von dem jedoch 77,5 kg von fremden Erzen stammten [1].

Zu Oker wird das Silber in Graphittiegeln geschmolzen und granulirt. Die Granalien werden in Porcellangefässen zu je 13,33 kg mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, worauf man die Silberlösung abzieht, das Gold mit saurem Natronsulfat von den letzten Antheilen Silber befreit und mit Borax schmilzt. Das Silber fällt man durch Kupfer, presst es und schmilzt es in gusseisernen Tiegeln.

Goldscheidung zu Septèmes bei Marseille.

An diesem Orte bestand bis zum Jahre 1856 eine Affiniranstalt, über deren Betrieb Favre Nachricht gegeben hat [2]. Sie diente ursprünglich nur für Silber aus silberhaltigem Bleiglanz, wurde aber später auch auf die Verarbeitung von fremden Münzen, altem Silbergeräth u. s. w. ausgedehnt. Der Process war verschieden, je nachdem die Substanzen unter oder über 75 Proc. enthielten; die letzteren reservirte man für das Ende der Arbeit.

Es wurden 30 kg in Graphittiegeln in drei Stunden geschmolzen und granulirt. Davon erhitzte man 15 bis 17 kg in gusseisernen Kesseln mit der 2- bis $2^1/_2$fachen Menge Schwefelsäure von 50° B. und bedurfte zwei Stunden zum Auflösen. In einem Condensationsraume aus Blei verdichtete sich Säure von 27° B., welche zu fernerem Gebrauch wieder auf 50° gebracht wurde. Die Flüssigkeit wurde bis auf 30° abgekühlt und dann in Bassins mit kochendem Wasser gegossen. Die geklärte Lösung fällte man in besonderen Gefässen durch Kupferplatten, wusch das Silber mit heissem Wasser, presste und trocknete es und schmolz es in Graphittiegeln ein.

Sobald sich 4 bis 5 kg Gold angesammelt hatte, wurde es gewaschen, getrocknet, mit Substanzen gemischt, welche mehr als 75 Proc. Gold enthielten und mit drei Mal soviel Silber, als das Gold betrug, zusammengeschmolzen. Mit den daraus dargestellten Granalien wiederholte man die Behandlung mit Schwefelsäure.

Aus den Kupferlaugen gewann man rohen Vitriol, der durch Umkrystallisiren in Handelswaare verwandelt wurde. Die Fabrikation dieses Salzes wurde später noch ausgedehnt.

---

[1]) Ztschr. f. d. Pr. Berg- u. Hüttenwesen 25 (1877). [2]) Bulletin de la société minérale 1857 bis 1858.

Goldscheidung zu S. Francisco.

Im Jahre 1867 wurde in den *San Francisco Assaying and Refining Works* ein Verfahren von F. Gutzkow eingeführt, welches er Percy 1876 mittheilte und welches in den Vereinigten Staaten und in Europa patentirt wurde.

Die Gold- und Silberscheidung ist in Amerika von grosser Bedeutung. Die Münzen von San Francisco und Philadelphia wenden die Scheidung durch Salpetersäure an, die von Carson (Nevada) und das *New York assay office* bedienen sich der Schwefelsäure.

Die vorzüglichste Privatanstalt ist dort die *Pacific Bullion Exchange*, früher *San Francisco Assaying and Refining Works* in S. Francisco, deren Affiniranstalt vor 20 Jahren von einer ungarischen Firma gegründet, dann in die Hände von Bellog, Newston & Co. überging. Im Jahre 1866 wurde sie von der *San Francisco Assaying and Refining Company* erworben, und als diese 1875 in den Fall der California-Bank verwickelt wurde, ging sie in den Besitz von Flood und O'Brien über.

Im Jahre 1867 ersetzte man die Fällung des Silbers durch Kupfer durch ein neues, seitdem ununterbrochen ausgeübtes Verfahren, dessen Grundzug darin besteht, dass man das Silbersulfat krystallisirt und durch Eisenvitriol reducirt.

Das zu affinirende Gold aus Californien und den angrenzenden Staaten (jährlich im Werth von 20 Millionen Dollars) ist im Durchschnitt 90 Proc. fein, mit 1 bis 2 Proc. fremden Metallen. Das „*silver doré*“ stammt meist aus den Comstockgruben, enthält 99 Proc. Silber und Gold, wovon selten 2, häufig aber 10 und mehr Procente auf das Gold kommen. Andere Districte, z. B. Reese River, schicken Silber von 80 Proc. fein, der Rest Kupfer und nur Spuren von Gold. Diejenigen Hütten, welche die Rückstände von den Comstockwerken zugute machen, liefern Silber mit 1 bis 2 Proc. Gold und 15 Proc. Kupfer. Aus Mexico kommen Dollars, schwankend in Schrot und Korn, und für das Affiniren sehr werthvoll.

Diese Silbersorten bringt man in drei Classen:

1. Goldbarren, welche mit Comstocksilber und solchem von geringerem Gehalt in dem Verhältniss zusammengeschmolzen werden, dass sie 2 Thle. Gold gegen 3 Thle. Silber neben wenig Kupfer enthalten. Diese Legirung ist vielleicht die goldreichste, die irgendwo geschieden wird, und wurde ursprünglich gewählt, als Silber auf dem Markte von San Francisco schwer zu erlangen war. Wird sie richtig verarbeitet, so liefert sie Gold von 99 Proc. (dem von der Münze geforderten Feingehalt).

2. Comstocksilberbarren, welche für sich geschieden werden; sie wurden früher mit Zusatz von Kupfer eingeschmolzen und lieferten Gold

von 96 bis 98 Proc., welches mit Silber und Kupfer geschmolzen und wie rohes Gold affinirt wurde. Im Jahre 1865 schlug J. Reynolds das Affiniren in Barren vor; natürlich bezweifelte Niemand, dass selbst die schwersten Barren sich schliesslich in heisser Schwefelsäure auflösen würden, allein Niemand glaubte, dass ein Barren von 50 Kilo sich schneller lösen würde, als das granulirte Metall. Das Resultat war in der That überraschend. Die Charge eines Kessels liess sich von 70 auf 100 kg erhöhen, der Process dauerte wie früher vier Stunden und das Gold zeigte nach einmaligem Auskochen 99,6 Proc. und hatte eine gute Beschaffenheit.

3. Barren, welche viel Kupfer enthalten. Sie werden mit reicheren geschmolzen, so dass der Kupfergehalt 12 Proc. nicht überschreitet. Auch sie werden in Barrenform affinirt und geben Gold von 99,2 Proc. Die Charge ist etwas kleiner, damit die Lösung in derselben Zeit wie bei der vorigen erfolge, und es soll die Gegenwart von etwas Blei die Lösung dieser kupferhaltigen Barren eher beschleunigen als aufhalten. Selbst bei 5 Proc. Blei macht der Process noch keine Schwierigkeiten, nur ist das Gold brüchig. Zum Weichmachen des Goldes bedient man sich in San Francisco des Salmiaks und eines schwachen Gebläses, auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls wirkend.

Die befremdende Erscheinung, dass dort aus massiven Silberbarren sofort feines Gold erhalten werden kann, findet ihre Erklärung grossentheils in der Beschaffenheit der californischen gusseisernen Kessel. Sie sind viel kleiner als sonst, haben weniger als 0,6 m Durchmesser und noch geringere Tiefe, sind auch viel dünner (0,019 m), ihr Boden ist flach; die Säure kommt in ihnen schneller zum Kochen. Barren werden gleichförmiger erhitzt als Granalien, ein Ueberkochen ist bei ihnen nicht zu fürchten [1]).

Fig. 9 giebt eine Abbildung der für das Affiniren von Silberbarren in San Francisco dienenden Apparate.

Die Kessel *A* stehen in einer Reihe zu je vier in einem Ofen, der von Eisenplatten umschlossen ist. Jeder hat seine besondere Feuerung und ist mit einem gusseisernen Helm bedeckt, von welchem ein Bleirohr *a* in einen verschlossenen Kasten *B* führt, welcher mittelst des weiten Rohrs *b* mit den Condensatoren in Verbindung steht, in welchen ein kräftiger Zug unterhalten wird. Die Schwefelsäure befindet sich in dem Reservoir *C* und wird den Kesseln in folgender Art zugeführt: Ein 0,02 m weites Rohr *h* vermittelt die Verbindung zwischen *C* und dem bleigefütterten Kasten *c*, in denen die Säure gleich hoch steht. Die Gefässe *D* stehen auf *C*. Die Röhren tauchen etwa 0,012 m tief in die Säure. Somit kann nur, wenn das Niveau der Säure sinkt, Luft eintreten und

[1]) Vielleicht ist auch der Umstand von Einfluss, dass Granalien immer auf dem Boden liegen, Barren aber in allen Säureschichten stehen. Dies muss für die Schnelligkeit des Auflösens wesentlich sein. P.

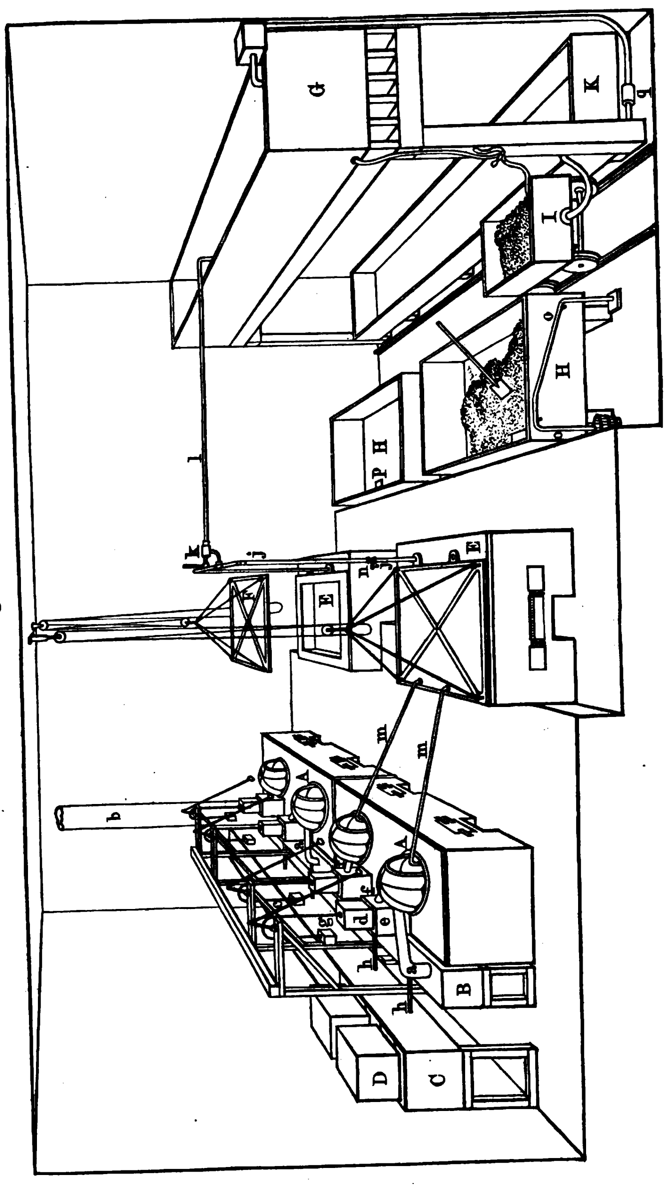


Fig. 9.

das Ausfliessen von Säuren aus *D* gestatten. Sobald der Stand derselben die Oeffnung von *D* schliesst, hört das Aufschliessen auf. (Von den Gefässen *D* zeigt die Fig 9 nur zwei.) Sobald man den Eisenstab *c* zieht, sinkt der Schwimmer *d*, ein mit Blei überzogener Holzklotz, in *e* nieder, mit einem Spielraum von 0,05 m rund um den Schwimmer. Einige (in der Fig. 9 nicht sichtbare) Eisenstäbe vermitteln die verticale Bewegung. Das Gewicht von *d* muss etwas grösser sein als das der verdrängten Säure, welche durch das Rohr *f* von 0,075 m Durchmesser in den Kessel fliesst. Eine kleine Menge ist in Folge dessen gezwungen, durch *h* in *C* zurückzuströmen. Indem man *c* loslässt, bringt das Gegengewicht *g*, ein Bleistück, den Schwimmer in seine frühere Lage, wenn eine frische Zufuhr von Säure aus *C* durch *h* erfolgt, bis das frühere Niveau wieder hergestellt ist. Jeder Abzug aus *e* führt 10 kg Säure in den Kessel *A*, wozu wenige Secunden genügen, während das Wiederfüllen in einer halben Minute erfolgt.

Morgens 7 Uhr werden 100 kg Silber in Barren oder granulirte Goldlegirung in den Kessel gebracht und in vier Stunden durch 150 kg Säure aufgelöst, indem man eine Füllung von *e* alle Viertelstunde einfliessen lässt. Das Gold, dessen Behandlung weiterhin folgt, bleibt als harter und schwerer Sand zurück. Die Silberlösung wird durch Heber in die gusseiserne Pfanne *E* gebracht, welche über einer Feuerung steht, deren unterirdischer Zugcanal zu dem Ofen der Kessel führt. Die Pfanne ist mit einem eisernen Deckel *F* versehen, der durch *i* gehoben werden kann. Sie hat einen Inhalt von 50 Cubikfuss und wird bis 0,075 m vom Rande mit der Mutterlauge von einer früheren Krystallisation gefüllt, welche hauptsächlich aus Schwefelsäure von 58° B., auf etwa 97° erhitzt, besteht. Das eiserne Rohr *j* führt von *E* zu dem Dampfapparat *K*, welcher mit 30 kg Dampfdruck in *E* ein Vacuum von 0,46 m Quecksilber in einer Minute erzeugen kann. Aus *K* strömt das Gemisch von Dampf und Luft durch *l* in *G*, und zwar durch eine durchlöcherte Bleiröhre in die Flüssigkeit, mit welcher *G* gefüllt ist. Ein 0,1 m breites Kautschukband liegt zwischen dem Rand von *E* und dem Deckel *F* und presst letzteren durch sein Gewicht und den Druck der Luft während des Pumpens so fest an, dass keine Luft eindringen kann.

Die Röhren *m* dienen als Heber (oder Saugröhren) und sind in *F* durch Kautschuk luftdicht eingefügt. Indem man Dampf in *K* zurücktreten lässt und den Hahn *n* öffnet, wird die Luft aus *E* gezogen, die Heber füllen sich und der flüssige Inhalt der beiden Affinirkessel tritt nach *E* über. Es mag hier gleich bemerkt werden, dass das Aufpumpen der Mutterlauge von *H* nach *E* genau in derselben Weise erfolgt, indem das eiserne Rohr *o* so gestellt wird, dass es die Verbindung zwischen beiden Gefässen vermittelt. Diese Art des Pumpens hat entschiedene Vortheile vor der gewöhnlichen (Montejus), um Flüssigkeiten durch directe Wirkung gespannter Dämpfe zum Steigen zu bringen. Der Apparat *K* ist so einfach wie möglich und der Dampf wird in *G* vollständig benutzt.

Wenn die Lösungen nach *E* übergeführt sind, wird *F* gehoben, das Kautschukband entfernt (weil es bei dauernder Berührung mit der nur mässig warmen Pfanne seine Elasticität verlieren würde) und es werden einige Eimer destillirtes Wasser hineingebracht. Dies geschieht, um die Dichte der Flüssigkeit zu vermindern, weil sich sonst das Silber ganz oder theilweise als ein Bisulfat abscheiden würde, welches bei seiner Zersetzung durch Wasser ein Pulver bildet, das eine freie Säure einschliesst, und in diesem Zustande für die weitere Behandlung ganz ungeeignet ist. Man sucht das Metall als normales Sulfat aus einer möglichst sauren Lösung abzuscheiden, für welche 58° B. die Grenze ist. Ueber diese Concentration hinaus beginnt die Bildung des sauren Sulfats niemals unter derselben. Auch wird durch den Wasserzusatz das aufgelöste schwefelsaure Blei gefällt, und die Flocken des sich ausscheidenden Silbersalzes klären die Flüssigkeit binnen kurzer Zeit. Schwefelsaures Eisenoxyd, in der stark sauren Flüssigkeit als unlösliches normales Sulfat enthalten und sie schmutzig gelb färbend, wird durch den Zusatz des Wassers als ein grünes basisches Sulfat abgeschieden [1]). Einmal in jedem Monat wird der etwa 0,05 m hohe Absatz aus *E* entfernt und in Wasser gelöst. Er besteht aus Sulfaten von Blei, Eisen, Silber, enthält etwas Gold und Graphittheilchen aus den eisernen Gefässen. Den beim Behandeln mit Wasser bleibenden Rückstand mischt man mit granulirtem Zink, um das Bleisulfat zu reduciren, und schmilzt ihn in einem Flammofen mit Soda, weil kein anderes Flussmittel den Graphit gleich gut beseitigt.

Ein Affinirkessel, wie ein solcher oben beschrieben wurde, verliert im Jahre etwa 75 kg am Gewicht, d. h. 0,25 Proc. des affinirten Silbers. Stärkere oder schwächere Säure hat eine verschiedene, aber nicht wesentliche Aenderung in der Abnutzung der Kessel zur Folge. Von einem grossen Kessel wird verhältnissmässig weniger Eisen aufgelöst als von einem kleinen.

Die gereinigte und geklärte Flüssigkeit in *E* wird wenige Minuten nach dem Verdünnen durch Heber in die offene gusseiserne Pfanne *H* gebracht, deren Dimensionen 1,524 — 2,1 — 0,46 m sind, und in welcher das schwefelsaure Silber auskrystallisirt. Ist die Füllung Abends erfolgt, so hat die Flüssigkeit am Morgen eine Temperatur von 20°, und dies genügt, wiewohl man auch künstlich stärker abkühlen oder mehrere Krystallisirgefässe anwenden kann. Die Mutterlauge wird in der beschriebenen Art in *E* gepumpt, und indem man in *H* bei *p* eine Vertiefung anbringt, kann man die letzte Säure abfliessen lassen. Das Silbersalz bedeckt den Boden von *H* als harte gelbe Krystallmasse, welche wenig Säure einschliesst. Durch den Zusatz freier Säure aus den Affinirkesseln und des Wassers ist die Menge der Mutterlauge ansehnlich vermehrt, weshalb das Uebermaass in passender Weise auf die einzelnen

---

[1]) Die Bildung eines basischen Sulfats ist in der sauren Flüssigkeit ganz undenkbar. R.

Affinirkessel vertheilt wird, aber sämmtliche Säure wird solchergestalt wieder verwerthet. Einmal im Jahre wird die Mutterlauge, nachdem sie auf 25° B. verdünnt ist, durch Kupfer entsilbert und auf Kupfervitriol verarbeitet.

Man entfernt die Krystalle des Silbersulfats aus *H* mittelst einer eisernen Schaufel und wirft sie in den Filtrirkasten *J*, der mit einem durchlöcherten doppelten Boden aus Holz, besser aus Porcellan, versehen ist. Die Löcher sind 0,003 m weit. Als Filtrum dient eine Lage gefällten Silbers. Nun lässt man einen Strom einer 25° B. starken heissen Lösung von Eisenvitriol aus *G* auf die Krystalle fliessen, wodurch sie mit Beibehaltung ihrer Form zu Silber reducirt werden:

$$Ag^2SO^4 : 2FeSO^4 = 2Ag; Fe^2S^3O^{12}.$$

Die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds sammelt sich in *K*, welches mit Blei bekleidet ist. Das zuerst Abfliessende ist blau gefärbt, weil zunächst Kupfersulfat in Lösung geht, und wird daher in einem besonderen Behälter gesammelt, in demselben mit Kupfer behandelt, dann, nachdem eine Probe die Abwesenheit des Silbers erwiesen, in einem anderen Gebäude durch Eisen entkupfert. Nachdem die braune Eisenoxydlösung in *K* sich abgekühlt hat, wird sie durch eingelegtes Eisen wieder in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt:

$$Fe^2S^3O^{12} : Fe = 3FeSO^4.$$

Vor einer neuen Arbeit wird sie mittelst *q* in *G* gepumpt. Auf diese Art dient eine und dieselbe Menge Eisenvitriol nun wieder zur Reduction des Silbers.

Je weniger sauer die Krystalle des Silbervitriols und die Lösung des Eisenvitriols sind, um so schneller geht die Reduction vor sich. In etwa drei Stunden lassen sich 350 kg Silber, der Inhalt von vier Affinirkesseln, reduciren, und ein Arbeiter kann viele Filtrirapparate überwachen. Aus der braunen gleichwie aus der bläulichen Eisenoxydlösung setzt sich noch viel reducirtes Silber in Folge der allmälig eintretenden Reaction auf den gelösten Theil des Silbersulfats ab, und man sagt, dass von 100 Thln. Silber 90 auf dem Filtrum, 7,5 beim Erkalten des Filtrats und 2,5 durch Eisen aus der braunen, durch Kupfer aus der blauen Flüssigkeit gewonnen werden. Diese 10 Proc. werden am folgenden Tage aus den betreffenden Gefässen herausgenommen und als Filtersubstanz benutzt. Das Kupfer, welches in *K* durch Eisen gefällt wird, löst sich bei Berührung mit Silbersulfat rasch auf. Man betrachtet die Arbeit als beendigt, wenn die Flüssigkeit aus *J* mit rein grüner Farbe abfliesst und kein Silber enthält, aber bisweilen findet man es vortheilhafter, die letzten Spuren des Silbersalzes nicht zu reduciren, sondern das Silber in einen anderen ähnlichen Filtrirapparat zu bringen mit einer Lade alten Schiffskupfers, zwischen jede 0,05 m Silber, und mit heissem destillirten Wasser zu waschen. Dabei geht nicht eine Spur gelösten Silbers for- Sonst

aber dient nur heisses Wasser zum Auswaschen, welches fortgesetzt wird, bis das Waschwasser auf Blutlaugensalz nicht mehr reagirt.

Unter einer hydraulischen Presse wird das Silber in runde Kuchen von 0,075 m Dicke und 0,25 m Durchmesser gebracht, die man in eisernen Pfannen in einem Flammofen trocknet. Es ist viel dichter als das durch Kupfer reducirte, da die Gewichte beider sich = 15 : 11 verhalten, wenn sie bei gleichem Druck gleiche Dimensionen besitzen. Man schmilzt das Metall in Graphittiegeln, die 75 kg fassen, mit Borax und ein wenig Salpeter, und giesst es in Barren.

Das Gold blieb in den Affinirkesseln zurück. Bei Anwendung von Granalien wird es nochmals mit weniger Säure gekocht, die nachher statt frischer Säure verwendet wird. Es wurde schon bemerkt, dass das von Barren stammende Gold schon nach dem ersten Kochen 99,6 fein ist und keiner wiederholten Arbeit bedarf. In jedem Falle wird es so heiss wie möglich mittelst eiserner Löffel aus den Kesseln genommen und in einen gusseisernen, auf Rädern stehenden Topf gebracht, der etwas heisse concentrirte Säure enthält, und in einen mit heissem Wasser gefüllten Filtrirapparat gebracht. Indessen ist es besser, eine bleibelegte Filtrirbüchse mit Säure aus den Condensatoren halb zu füllen, welche meist etwa 45° B. zeigt und ein wenig Silber enthält. Das heisse Gold wird mit destillirtem Wasser gewaschen, gepresst, getrocknet und in Graphittiegeln zu 150 kg mit Borax und etwas Salmiak geschmolzen und in Barren gegossen.

Scheidung gold- und silberhaltigen Kupfers.

Schon in einem früheren Abschnitte wurde die Behandlung silberhaltiger Kupfer mit Schwefelsäure beschrieben (S. 162). In ähnlicher Art hat man auch goldhaltige Gemische geschieden und das Verfahren als „Pagamentation“ bezeichnet. Der Kupfergehalt betrug 50 bis 64 Proc.

Die granulirte Legirung wurde auf dem flachen Herde eines Flammofens rothglühend gemacht, durchgearbeitet, um die Oxydation des Kupfers zu befördern, oder Münzen wurden als solche diesem Röstprocess unterworfen. Durch kochende Schwefelsäure von 15° B. zog man das Kupferoxyd aus, wusch den Rückstand auf Sieben, wobei silberreichere Theile als feiner Schlamm hindurchgingen, wiederholte das Rösten der gröberen und die Behandlung mit verdünnter Säure so lange, bis das Ungelöste ganz und gar einen solchen silberreichen Schlamm bildete, der 85 bis 90 Proc. der edlen Metalle enthielt. Dieser wurde schliesslich mit concentrirter Schwefelsäure affinirt.

Wegen der langen Zeitdauer und der Metallverluste ist dieses Verfahren fast ganz aufgegeben. Jetzt werden Legirungen dieser Art direct mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei Barren rothglühend in [illegible] Mörsern zerkleinert werden (Rössler).

Vgl. die Silber- (auch Goldscheidung) durch verdünnte Schwefelsäure auf Okerhütte S. 164.

Auch der früher in Frankreich üblichen Methode, solche Legirungen mit Salpetersäure zu erhitzen, wurde schon gedacht (S. 176). Man benutzte sie auch bei goldhaltigen Legirungen, röstete dieselben, zog das Kupferoxyd durch verdünnte Säure aus und schied den Rest durch concentrirte.

Scheidung von Silber und Gold auf trocknem Wege durch Chlor.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass das Gold sich in höherer Temperatur nicht mit Chlor verbindet und dass die Chloride des Goldes in einer solchen zersetzt werden, während Silber, Kupfer und andere Metalle sich in der Hitze mit Chlor verbinden und ihre Chloride keine Zersetzung erleiden. Hierauf gründete Lewis Thompson im Jahre 1838 ein Verfahren, Gold von anderen Metallen zu scheiden. Die einzige Schwierigkeit lag darin, die durch die heftige Wirkung des Chlors auf die geschmolzene Legirung entstehenden Verluste zu vermeiden, und dies konnte geschehen, indem man entweder anfangs nur einen schwachen Chlorstrom wirken liess, oder indem man die Legirung fein zertheilt oder in dünnem Blech in dunkler Rothgluth dem Chlor aussetzte und erst dann sie zum Schmelzen brachte, wenn die Dämpfe der flüchtigen Chloride nachliessen. Für Goldproben schlug er vor, das Metall auf einer Capelle von Knochenasche in eine Röhre von feuerfestem Thon zu bringen und in starker Glühhitze so lange Chlor hindurchzuleiten, als sich Dämpfe bilden, schliesslich aber die Capelle mit dem Gold herauszuziehen und dieses zu wägen.

Thompson's Versuche wurden von Aikin als vollkommen genau erkannt. Es schien dabei, dass die Gegenwart von Chlornatrium die Verflüchtigung des Chlorsilbers verhindere.

Im Jahre 1867 nahm Francis Bowyer Miller, Probirer der Münze von Sidney in Neusüdwales, ein Patent auf eine verbesserte Methode, brüchiges Gold weich zu machen, Goldlegirungen zu feinen und das Gold vom Silber zu scheiden. Er leitete entweder Chlor oder ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Luft durch geschmolzenes Gold. Die erste dieser Methoden ist seitdem in der Münze von Sidney im grossen Maassstabe zur Anwendung gekommen, und Percy beschreibt sie nach den Mittheilungen von Ward und Miller. Es handelte sich hierbei auch um die Gewinnung des Silbers, welche dem Letzteren nach Besiegung mancher Schwierigkeiten gelang.

Alles natürliche Gold, mithin auch das australische, enthält Silber. Wir führen beispielsweise den Procentgehalt der Beimischungen in untersuchten Proben an:

	Silber	Kupfer
Waschgold (Kerl)	3,59	
Ein Stück (Golfier-Besseyres) . .	5,07	
Queensland (Miller) im Mittel . . .	12,0	
Gilbertfluss (R. Smith) . . .	9,69	0,13
Paddys Gully (R. Smith) . . .	6,77	0,05
Maryborough (Miller)	14,0	

	Silber
Neusüdwales	
Boonoo-Boonoo (Miller) . . .	29,8 — 33,7
Merrigundah (Miller) . . .	1,5
Victoria (Miller)	3,5
Neuseeland	
Thamesdistrict (Miller)	30 — 33,0

Die Münze in Sidney erhielt vom Mai 1855 bis Ende 1868 193386,7 kg Gold für Münzzwecke, woraus folgt, dass die Scheidung des Silbers dort ein Gegenstand von grosser Bedeutung sein muss. Das Affiniren lässt sich dort nicht so vortheilhaft wie in Europa ausführen, das gemünzte Gold muss 91,66 Proc. Feingehalt besitzen, und es ist gesetzlich erlaubt, dem Kupfer Silber theilweise oder ganz zu substituiren. Miller schätzt das Silber in der oben angeführten Goldmenge auf 948 kg, allein das zu jener Zeit gelieferte Gold, besonders das aus Queensland stammende, war weit reicher an Silber, und während des Jahres 1868 betrug dasselbe 1020,8 kg.

Vieles australisches Gold, besonders das durch Amalgamation von goldführendem Quarz gewonnene, ist mehr oder minder brüchig, weil es etwas Blei und Antimon enthält, und wird für die Anwendung dadurch unbrauchbar. Man schmolz es früher mit Salpeter und Borax, mit Kupferoxyd oder mit Quecksilbersublimat, unzweckmässige Methoden, deren letzte besonders wegen der Schädlichkeit der Dämpfe viele Klagen veranlasste. Miller fand, dass eine Verflüchtigung von Chlorsilber bei Gegenwart von Borax nicht stattfindet, allein dieses Salz ist, wie Malaguti und Durocher schon früher gefunden hatten, überhaupt sehr wenig flüchtig, besonders in verschlossenen Gefässen.

Wir übergehen hier Miller's ursprüngliche Versuche, welche Percy mittheilt, und wenden uns zu den Details, welche in der Münze von Sidney bei der Arbeit im Grossen in Betracht kommen.

Der Ofen ist ein Windofen, dessen Zug mit einer Reihe von Oefen und mit einer hohen Esse in Verbindung steht. Das Schmelzen des Goldes erfolgt in Thontiegeln, welche man mit einer kochenden Boraxlösung gefüllt und sodann getrocknet hat, wodurch sie sich in der Hitze mit einer Schicht Boraxglas überziehen und Chlorsilber nicht durchlassen. Sie werden beim Gebrauch der Vorsicht halber in Graphittiegel gestellt und sind mit locker schliessenden Thondeckeln versehen, die

zwei Oeffnungen haben, eine mittlere für die Chlorröhre und eine zweite verschlossen gehaltene für die Beobachtung des Inhalts.

Die Thonröhren, welche das Chlor in die Tiegel leiten, und deren je zwei zu einem Tiegel gehören, haben 0,005 m im Lichten und 0,012 m im Durchmesser. Der Chlorgenerator ist ein glasirtes Thongefäss von 45 bis 65 l Rauminhalt mit zwei oder drei Oeffnungen, deren eine durch einen Stopfen von Kautschuk geschlossen ist, welchen zwei Glasröhren durchbohren, eine für den Austritt des Gases, die andere als Sicherheits- oder Druckröhre, 2,4 bis 3 m lang. Die zweite Oeffnung dient zum Einfüllen der Materialien, Braunstein und Salzsäure, und ist durch eine Bleiplatte verschlossen. Auf den Boden des Gefässes bringt man eine Lage kleiner Quarzstücke, auf diese 35 bis 50 kg Braunstein in Stücken, ein für vielfache Arbeiten ausreichendes Quantum. Ein solcher Generator taucht zur Hälfte in ein Wasserbad aus galvanisirtem Eisenblech, welches durch Gas erwärmt wird. Ueber ihm befindet sich ein Gefäss, welches mit dem Ende des Sicherheitsrohres in Verbindung steht, und gross genug ist, um die übersteigende Flüssigkeit aufzunehmen, sobald die Ableitungsröhre des Gases geschlossen wird. Aus dem Generator tritt das Gas in ein Bleirohr, von dem seitliche Zweige in die einzelnen Oefen führen. Die Verbindungen des Apparats sind durch vulcanisirtes Kautschuk hergestellt, und als Lutum dient eine Lösung von Kautschuk in Chloroform. Schraubenquetschhähne an den Kautschukröhren regeln den Chlorstrom und schliessen ihn ab.

Mit zwei Generatoren und drei Schmelzöfen lassen sich 56,7 kg Gold mit 10 Proc. Silber täglich in fünf Stunden affiniren.

Nachdem die Tiegel vorsichtig zum Rothglühen erhitzt worden, wird jeder mit zwei Gussstücken von Gold beschickt. Erst wenn es in Fluss gekommen ist, werden 50 bis 80 g geschmolzener Borax aufgestreut; dann wird die Thonröhre eingesteckt, und wenn sie das flüssige Gold berührt, lässt man einen schwachen Chlorstrom eintreten; hierauf drückt man die Röhre tiefer, zuletzt bis zum Boden des Tiegels, in welcher Lage sie durch ein Gewicht ausserhalb erhalten wird. Von Zeit zu Zeit füllt man Salzsäure nach, um einen lebhaften Gasstrom zu unterhalten.

Im Anfange entweichen Dämpfe flüchtiger Chloride, besonders bei Gegenwart von Blei. So lange noch eine merkliche Menge in dem flüssigen Gold enthalten ist, wird das Chlor ganz oder grösstentheils absorbirt. Später erscheinen dunklere Dämpfe und das Ende der Arbeit giebt sich in einer eigenthümlichen Flamme oder einem leuchtenden Dampf von braungelber Farbe zu erkennen, der von freiem Chlor herrührt [1]). Allein das wirkliche Ende der Arbeit tritt erst ein, wenn der Dampf ein hineingehaltenes Stück weisser Thonröhre roth oder bräunlich beschlägt. Dieser Zeitpunkt tritt bei 10 Proc. Silber in anderthalb Stunden nach Anfang des Chloreinleitens ein; dann sperrt man das Gas ab und lässt das

[1]) Gewiss nicht von Chlor, sondern von Chlorsilber. R.

Gold im Tiegel erstarren, und giesst das flüssige Chlorsilber in eiserne Formen ab, die zur Vermeidung heftiger Reactionen sehr trocken sein müssen. Der noch glühende Tiegel wird auf einer eisernen Tafel umgekehrt; dadurch fällt das Gold heraus, welches nur noch geschmolzen und in Formen gegossen zu werden braucht. Zwei Procent von ihm bleiben in dem erstarrten Chlorsilber.

Das Chlorsilber schmilzt man in einem mit Borax imprägnirten Tiegel mit 8 bis 10 Proc. Silberblech, nimmt ihn, wenn der Inhalt flüssig, aus dem Feuer, lässt ihn zehn Minuten stehen und giesst das flüssige Chlorsilber in passende Formen, während das Gold mit dem zugesetzten Silber einen Regulus bildet. Das Chlorsilber wird nach dem Vorschlage von Leibius (1869) reducirt. Früher wurde es zwischen Eisen- oder Zinkplatten gebracht und in angesäuertes Wasser getaucht, allein die dicken Massen erforderten zu ihrer vollständigen Reduction viel Zeit und Mühe, das schwammige Silber musste in Stücke gebrochen werden, um zu sehen, ob die Reduction auch im Innern erfolgt war, und zur Entfernung von Eisen oder Zink in gesäuertem Wasser gekocht werden.

Leibius wandte das Princip an, nach welchem W. de la Rue und H. Müller 1868 ihre Volta'sche Säule construirten, in welcher Chlorsilber und Zink die beiden Elemente sind. Zwei dicke Bretter, jedes 0,38 m lang, sind an beiden Enden durch drei starke Leisten verbunden, so dass sie einen Rahmen bilden, oben und unten offen, im Lichten 0,33 m lang, 0,35 m weit und 0,38 m tief. In jedem der beiden die Seiten bildenden Bretter befinden sich sieben verticale Rinnen, 0,3 m von oben entfernt, jede 0,012 m weit und tief und in 0,04 m Abstand von einander. An den unteren Enden dieser Rinnen läuft eine horizontale 0,012 m tiefe schmale Rinne, in welcher ein Silberfaden befestigt ist, der etwa 0,45 m aus dem einen Ende des Rahmens hervorragt. In die Rinnen passen Zinkplatten von 0,012 m Dicke, nahe 0,38 m lang und 0,3 m hoch und stehen mit dem Silberband in Berührung. Der zweite Theil des Apparats besteht in einem Holzrahmen, so lang wie der erste, aber 0,075 m enger; er ist aus einem 0,025 m dicken Brette geschnitten und mit zwei Handgriffen versehen; an jeder Seite dieses zweiten Rahmens befinden sich 12 Schlitze, jeder 0,012 m lang, und durch jede Reihe von ihnen geht ein zusammenhängendes 0,012 m breites Silberband, wodurch an beiden Seiten sechs Schlingen, 0,3 m lang und 0,02 m weit entstehen, von denen, die der einen Seite denen der anderen genau gegenüber liegen. In sie hängt man die Chlorsilberkuchen, welche 0,3 m lang, 0,25 m breit und etwa 0,02 m dick sind und an jedem Ende etwa 0,025 m über das Silberband hervorstehen. Der Rahmen nimmt sechs solcher Kuchen auf, die in den Zwischenräumen der Zinkplatten sich befinden, von denen sie um 0,006 m entfernt sind. Die überstehenden Enden der beiden Silberbänder, in die Seiten des ersten unteren Rahmens geklemmt, werden dann mit den Enden des die Schlingen bildenden Silbers verbunden, und es wird der ganze Apparat in ein mit Wasser gefülltes Gefäss gesetzt. Nach kurzer

Zeit macht sich die elektrische Thätigkeit bemerkbar, die Flüssigkeit erwärmt sich, und nach 24 Stunden ist der Process beendigt. Das reducirte Silber steckt in den Schlingen.

Anfangs wandte man eine schwache Kochsalzlösung an, später fand man sie entbehrlich, aber bei Wasser allein tritt energische Wirkung erst nach Verlauf von zwei Stunden ein. Bei Anwendung von Flüssigkeit von der früheren Arbeit, welche mithin Chlorzink enthält, tritt die Wirkung sehr lebhaft ein und dauert weniger lange. Der Aufwand an Zink beträgt, da keine freie Säure zugegen ist, $^1/_4$ vom Chlorsilber.

Das Silber wäscht man mit saurem, dann mit reinem Wasser, während es noch in den Schlingen hängt; in der Siedhitze des Wassers getrocknet, ist es zum Schmelzen fertig.

Die Reduction erfolgt in diesem Apparat viel rascher als bei dem früheren Verfahren, und das Chlorsilber macht keinerlei Behandlung, während es sich reducirt, erforderlich.

Was den Metallverlust bei dem Affiniren durch Chlor betrifft, so ist der an Gold nach Miller 19 Thle. auf 100 000 Thle., und der an Silber, wenn das Gold 10 Proc. desselben enthielt, 240 Thle. auf 100 000 Thle.

Der Feingehalt des affinirten Goldes ist 99,1 bis 99,7, im Mittel 99,35, und das Fehlende ist Silber, dessen Menge durch eine zweite Behandlung bis auf 0,2 Proc. heruntergebracht werden kann. Ist das Gold kupferhaltig, so bleibt viel Kupfer im Silber, dessen Feine im Mittel 96,55 beträgt. Eine Analyse wies 2,50 Proc. Kupfer und 0,27 Proc. Gold nach.

Miller's Affinirprocess mittelst Chlorgas wurde zuerst 1869 in der Londoner Münze versucht. Man behandelte in einer Arbeit 1134 kg Gold von 91,66 Proc. Feine und 8,33 Proc. Kupfer; der Erfolg war befriedigend, der Goldverlust überstieg nicht 4 Thle. auf 10 000 Thle.

Um das Verfahren weiter zu prüfen, versetzte man Gold mit 1,5 Proc. Antimon, Blei, Zink, Eisen, Arsen und Wismuth, und das Resultat war, dass das gewöhnliche spröde Gold selten mehr als $^1/_{1900}$ der schädlichen Metalle enthält.

Die Gewinnung des Goldes, insbesondere in Nordamerika.

Das Auswaschen des Goldes aus den Alluvionen hat überall die erste Periode der Goldgewinnung, oft mit den einfachsten, rohesten Hülfsmitteln bezeichnet. So auch in den Weststaaten der Union, von Californien anfangend. Als aber diese Fundstätten erschöpft waren, traten Bergbau und Hüttenprocesse an die Stelle des Goldwaschens, und dieses selbst wurde in jenen Regionen zu einem „hydraulischen Angriff“ des Gesteins erweitert, dessen Wirkung wahrhaft staunenswerth ist. Einem Aufsatze von Koch[1]) entnehmen wir einige Angaben über diese Dinge.

[1]) Ztschr. f. d. Pr. Berg- u. Hüttenwesen Bd. 26.

Die zuerst ausgebeuteten Goldseifen am Westabhang der Sierra Nevada (im Sacramentothal), von den Amerikanern verlassen, werden jetzt von den Chinesen bearbeitet, welche dort überall sich eingefunden haben, und mit einer Ausbeute von 1 bis 2 Dollars des Tages sich begnügen, allein auch in Colorado und Idaho treffen wir sie an, und nur der eigentliche Berg- und Hüttenbetrieb ist ihnen durch den Corporationsgeist der amerikanischen Arbeiter verschlossen.

Die wichtigsten californischen Goldalluvionen bei Dutsch Flat, Gold Run, Colfax, in den Thälern von Nevada City und in Grass Valley bestehen aus einer Schichtenfolge von Sand, Geröll, Breccien und eingelagerten Felsbrocken, die auf einer Unterlage von Granit ruhen. Ihr Entstehen verdanken sie krystallinischen Gesteinen und älteren Sedimentärmassen, auch vulcanischen Bildungen der Tertiärzeit, und sie bilden heutzutage Anlagerungen an die Thalwände oder isolirte Berge oder Thalausfüllungen. Sie sind bis 200 m mächtig.

Diese goldführenden Massen werden nun durch die Hydraulic Works in Angriff genommen, d. h. man zertrümmert sie durch starke Wasserstrahlen und leitet die losgespülten Theile in *sluice boxes*, in welchen das niedersinkende Gold durch Quecksilber amalgamirt wird.

Das hierzu erforderliche Wasser wird oft aus weiter Ferne aus Flüssen, Bächen oder Seen in Canälen herbeigeleitet, welche die Anlage von Tunnels und Aquaducten erfordern, und zum Stauen des Wassers auch Reservoirs bedingen. Besondere Gesellschaften (Water- oder Ditchcompagnien) stellen diese Leitungen her und lassen das Wasser an die Bergcompagnien für einen gewissen Preis ab. An manchen Stellen hört im Sommer wegen Wassermangel die Arbeit auf.

Von dem Orte des Abbaues fliesst das Wasser in eisernen Röhren mit beweglichen Mundstücken und wird als Strahl von 0,1 bis 0,16 m Dicke unter hohem Druck gegen das Gestein geschleudert. Dieses widersteht der Gewalt nicht, selbst schwere Felsstücke werden beseitigt, die hangenden Massen stürzen nach, und der reissende Strom führt alles in die Gräben. Bei festerem Gestein sprengt man zuvor mit Dynamit, nachdem man einen Tunnel in jenes getrieben hatte. Ein Rost aus Eisenstäben (*grizzly*) hindert grössere Steine am Eindringen in die Canäle. Diese Abfallgerinne sind aus Holz gezimmert und haben am Boden Querleisten mit Spalten zur Aufnahme des Quecksilbers. Eine weitere Amalgambildung findet dann noch in flachen Holzbassins statt, die etwas tiefer liegen. Dennoch sollen 15 bis 20 Proc. des Goldes der Amalgamation entgehen. Das Quecksilber wird täglich zu 1 Ctr. in zwei Chargen in Form feiner Tropfen in das Gerinne gebracht, und zwar am oberen Ende mehr als weiter abwärts.

Die Destillation des Amalgams in Retorten und das Einschmelzen des Goldes in Tiegeln beendigen den Process.

Nicht zu übersehen ist der nachtheilige Einfluss der fortgeschwemmten Sandmassen auf tieferliegendes Culturland, auf die Flüsse, welche zu Ueberschwemmungen Anlass geben, ja selbst in der Bai von San Francisco soll sich der Effect des Versandens durch die hydraulischen Arbeiten schon bemerkbar machen.

Die bergmännische Gewinnung des Goldes, welche oft dem Betrieb der Seifenwerke nach ihrer Erschöpfung folgte, wie z. B. in Boise County, in Idaho, Nevada County in Californien und mehreren Gegenden in Colorado, findet auf Quarzgängen im Granit statt, der das Gold sichtbar oder im Eisenkies enthält, welcher deshalb Goldkies (Sulphuret) heisst. Das Gold des Kieses soll immer silberhaltig sein (das gediegene ist dies aber ebenfalls).

Unser Bericht beschreibt die Werke der Goldhill-Compagnie bei Quarzbourg, Idaho, welche einen Quarzgang abbauen, der neben Gold und Eisenkies auch goldhaltigen Antimonglanz führt, und täglich 50 Tonnen Erz fördern. Diese werden zu einem feinen Schlamm gepocht, wobei man in den Pochtrog Quecksilber giebt. Dadurch entsteht Goldamalgam, von dem ein Theil sich zwischen den Pochsohlen festsetzt, ein grösserer aber sich an amalgamirte Kupferplatten hängt, welche unterhalb der Ein- und Austragöffnung in der ganzen Länge des Troges schräg eingesetzt sind. Das angesetzte Amalgam wird täglich entfernt, die Platten werden mit Cyankaliumlösung gereinigt und von Neuem amalgamirt. Auch galvanisch versilberte Kupferplatten werden mit gutem Erfolg benutzt. So können bis 90 Proc. des Goldes gewonnen werden. Den Rest sucht man aus der Pochtrübe durch ähnliche Kupferplatten zu gewinnen. Die Werke produciren jährlich 120 000 bis 130 000 Doll. Gold.

Ist das Gold im Quarz sehr fein vertheilt oder im Eisenkies enthalten, so wendet man, wie z. B. in Central City, Colorado, Pfannen an, in denen der Schlich unter centnerschweren Steinen zu einem feinen Brei gemahlen wird, der in hölzernen, mit präparirten Kupferplatten belegten Waschbottichen mit Rührvorrichtung entgoldet wird.

In den zahlreichen Goldmühlen von Grass Valley und Nevada City, Californien, verarbeitet man Quarz, in welchem das Gold unendlich fein vertheilt ist, welcher gepocht wird; die Pochtrübe fliesst über Plannenherde (*blanket sluices*), durch deren Auswaschen ein Haufwerk gewonnen wird, welches in den Amalgamator gebracht wird, einen 2 m langen und 0,7 m breiten eisernen Trog, der geneigt steht, und in dessen Boden zwei eiserne flache Mulden eingelassen sind, deren jede 7 Ctr. Quecksilber enthält. Durch einen heissen Wasserstrahl führt man das Erzpulver darüber hin, während sich Holzwellen, mit Draht besteckt, der in das Quecksilber taucht, über demselben drehen. Die Abfälle behandelt man in besonderen Pfannen, und die unaufgeschlossenen Kiestheile sucht man in einem gusseisernen Kasten (*Eureka rubber*) noch feiner zu reiben und entzieht ihnen das Gold durch amalgamirte Kupferplatten.

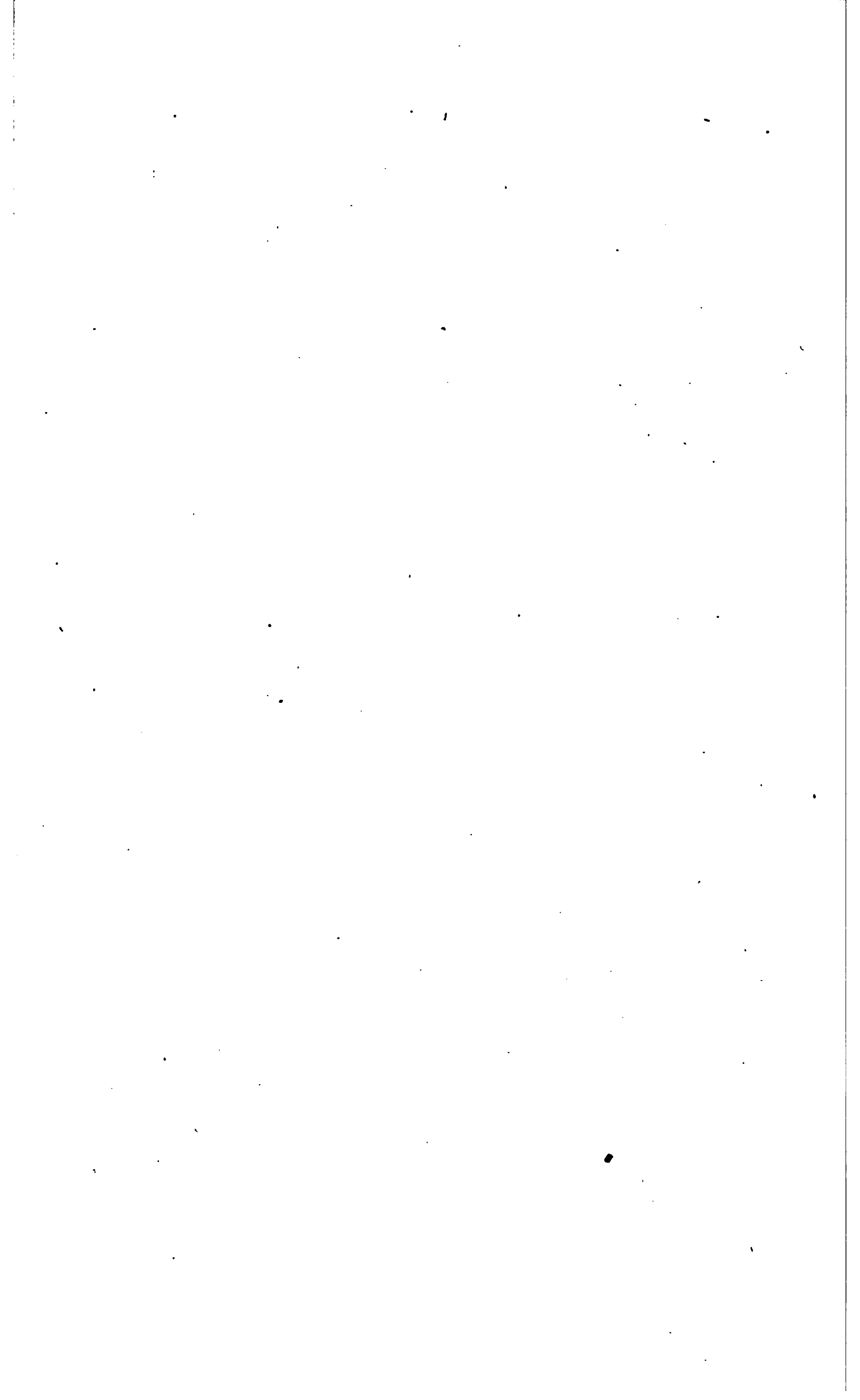
An mehreren Orten werden die kiesigen Rückstände der durch Plattner erfundenen Chlorextraction unterworfen [1]).

In dortiger Gegend soll noch ein anderes Verfahren, der Fryerprocess, zur Ausführung gelangen, wonach das Erz in einem besonders construirten Ofen geröstet und dann in einem eisernen Cylinder, der um seine Axe rotirt, mit Wasser und Quecksilber behandelt wird.

Im Boulder-District, Colorado, kommt das Gold mit Tellurerzen vor. Die *Boston and Colorado smelting works* verarbeiten ausser eigenem Erz die Abfälle der Goldmühlen, die gold- und silberhaltigen Kupfersteine benachbarter Hütten und silber- und blendehaltigen Bleiglanz. Die Stückerze röstet man in Haufen, Schliche in Fortschaufelungsöfen bei Holzfeuer, gattirt das Röstgut mit rohem Kies, Flussspath und reichen Schlacken und verschmilzt es im Flammofen auf Rohstein, welcher nach dem Verfahren von Ziervogel extrahirt wird, während die Rückstände mit reichen Golderzen auf sogenannten Weissstein (*white metal*) verschmolzen werden, dessen Verhüttung geheim gehalten wird, wiewohl man glauben darf, dass er geröstet und auf Stein, Speise und Schwarzkupfer (*bottoms*) verschmolzen wird, deren ersterer zur Extraction kommt, wie überhaupt die ganze Arbeit principiell nicht neu zu sein scheint.

---

[1]) Die Anwendung desselben in Californien schildert unser Bericht. Es ist aber dem nächsten Bande die Extraction der Edelmetalle vorbehalten.



NAMENREGISTER.

SACHREGISTER.

raunsch

alys

l un

L. F
A. H.
Mich
Sch

ap.

ge

